PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 11/12 — 1. und 15. Juni 1940 — Redaktionsschluß für Nr. 14 am 1. Juli 1940 — 41. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

A. Scheibe und U. Adelsberger, Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich 10h 50min. S. 277.

W. Meidinger, Fluoreszenz und Empfindlichkeit photographischer Halogensilbergelatineschichten bei tiefen Temperaturen. S. 277.

K. Brüning, Die Rolle des Kupfers in der Wolfram-Kupfer-Barium-Kathode. (Mit Tafel II.) S. 285.

Z. W. Ku, Der Stark-Effekt und seine Beziehung zum thermodynamischen und magnetischen Verhalten von Chromalaun bei tiefen Temperaturen. S. 291.

F. H. Müller, Eine einfache Methode zur Demonstration der Abnahme der spezifischen Wärme fester Körper bei tiefen Temperaturen. S. 296.

F. Ender, Lichtelektrische Spannungskompensation. S. 297.

P. Wulff, Entgegnung auf vorstehende Ausführung von F. Ender. S. 302.

Besprechungen:

Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie. S. 302.

Nachtrag zum Vorlesungsverzeichnis für das 2. Trimester 1940. S. 303.

Nachrichten. S. 304.

Gesuche. S. 304.

ABHANDLUNGEN

Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich 10h 50min.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

Die Zahlen der Spalte 2 geben an, um wieviel in 10^{-9} des Wertes der Betrag der ausgestrahlten Frequenz vom Sollwert 1000,000000 Hz abweicht. Die Abweichung wurde mittels der Quarzuhren der Reichsanstalt bestimmt.

1	2	1	2
Tag	1940 April	Tag	1940 April
1.	+ 7	16.	+ 15
2.	+ 13	17.	+ 12
3.	+ 26	18.	+ 11
4.	+ 10	19.	− 5
5.	+ 16	20.	—
6.	+ 5	21.	—
7.	—	22.	+ 8
8.	+ 2	23.	+ 8
9.	—	24.	+ 5
10.	− 2	25.	− 17
11.	+ 6	26.	− 2
12.	+ 10	27.	+ 1
13.	+ 3	28.	—
14.	—	29.	+ 8
15.	− 1	30.	− 2

Berlin-Charlottenburg, 8. Mai 1940.

Physikalisch-Technische Reichsanstalt
Abt. II.
Im Auftrage:
A. Scheibe, U. Adelsberger

Fluoreszenz und Empfindlichkeit photographischer Halogensilbergelatineschichten bei tiefen Temperaturen

Von W. Meidinger

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

In einer früheren Mitteilung[1]) war kurz über das Auftreten einer sehr starken Fluoreszenz bei photographischen Halogensilbergelatineschichten bei tiefen Temperaturen berichtet worden. Nunmehr ist die Intensität dieser Fluoreszenz in Abhängigkeit der auffallenden Lichtmenge in verschiedenen Fällen gemessen worden. Im Zusammenhang hiermit war die genauere Kenntnis des Verlaufs der Kurve für die Abhängigkeit der photographischen Empfindlichkeit von der Temperatur erwünscht. — Über alle diese Messungen wird im folgenden berichtet.

I. Apparatur

Die Beobachtung, d. h. spektrophotographische Registrierung und energetische Messung der Fluoreszenzstrahlung erfolgte mit Hilfe einer Versuchsanordnung, wie sie in Abb. 1 schematisch dargestellt ist. Einzelheiten sind aus dieser Abbildung ersichtlich.

Das Fluoreszenzlicht des quadratischen Plattenstückes (9) wurde mit der Ulbricht-Halbkugel (7) photoelektrisch gemessen. Hierbei waren, um das grüne Fluoreszenzlicht getrennt

1) W. Meidinger, Physik. Zeitschr. **40**, 517 bis 518, 1939.

von dem erregenden blauen oder ultravioletten Licht messen zu können, die Photoelemente stets mit Scheiben des Schott-Filters GG 11 bedeckt[1]) (Durchlässigkeit für Strahlung unter $\lambda = 450\ m\mu$ praktisch 0). Mit Hilfe dieses Instrumentes konnte die gesamte über die Halbkugel abgestrahlte Fluoreszenzenergie des Plattenstücks bei entsprechender Eichung folgendermaßen erfaßt werden: Zunächst wurde die (vollständige) Ulbricht-Kugel mit Hilfe einer Thermosäule auf absolute eingestrahlte Energie geeicht. Es ergab sich, daß hierbei 1 Skalenteil des Schleifengalvanometers (welches bei allen diesen Messungen verwendet wurde) $5{,}0 \cdot 10^{11}$ pro Sekunde in die Kugel einfallenden $h\nu = \lambda = 546\ m\mu$ (*Hg*-Linie) entsprach.

Sodann wurde vor die Kugelöffnung ein von der anderen Seite mit $\lambda = 546\ m\mu$ bestrahltes

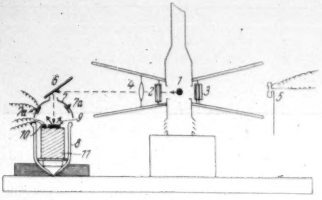


Abb. 1. Versuchsanordnung zur Messung der Fluoreszenz photographischer Schichten.

1. *Hg*-Lampe (Hanau-Brenner).
2. Schott-Filter, für 436 $m\mu$: BG 12: 2 mm, GG 3: 2 mm, BG 17: 5 mm; für 366 $m\mu$: UG 1: 2 × 2 mm.
3. Schott-Filter: GG 3: 2 mm, GG 5: 2 mm; Grau-Filter: 1/10.
4. Uviol-Bikonvexlinse (⌀ = 9 cm).
5. Sperrschichtphotozelle (⌀ = 3,7 cm).
6. Spiegel.
7. Die Hälfte einer Ulbricht-Kugel[2]) (⌀ = 9 cm), in der auf einer Kugelzone 7 Sperrschichtphotozellen (7a; ⌀ = 2 cm) angebracht sind. Die Zellen waren parallel geschaltet.
8. Dewar-Gefäß.
9. Fluoreszierende photographische Platte (2,5 × 2,5 cm).
10. Lötstelle eines Thermoelements (Eisen-Konstantan), in die Halogensilbergelatineschicht eines Glasplättchens mit ⌀ = 1,3 cm eingegossen.
11. Kupferzylinder (⌀ = 5,5 cm, Höhe = 10 cm), mittels Metallbeize geschwärzt.

1) Bei den Fluoreszenzmessungen wurde, um störende reflektierende Flächen auszuschalten, mit Hilfe eines Schirms aus schwarzem Samtpapier die fluoreszierende Fläche ausgeblendet. Durch das erregende reflektierte Licht wurde infolge der Gelbscheiben kein Ausschlag der Halbkugel beobachtet.

2) Diese Ulbricht-Kugel wurde mir von Herrn Kollegen Dr. Korte freundschaftlichst zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke.

Filmstück (Kinopositivfilm) der gleichen Größe wie die später zu messende fluoreszierende Fläche (2,6 × 2,6 cm) gebracht. Das Filmstück war in eine Blende gefaßt, welche fremdes Licht abhielt. Der ganze über die Halbkugel von dem Filmstück abgestrahlte Lichtstrom wurde so von der Kugel erfaßt. Die hierbei auftretenden Ausschläge des Galvanometers wurden jetzt den Ausschlägen gegenübergestellt, welche sich bei Vorschaltung der Halbkugel (wie in Abb. 1) vor das leuchtende Filmstück ergaben. Der Abstand Halbkugel – Filmstück war dabei der gleiche (8 cm) wie der in der späteren Meßanordnung (entsprechend Abb. 1). Auf diese Weise werden also die Verhältnisse, wie sie bei der Fluoreszenzmessung vorliegen, weitestgehend nachgeahmt, so daß die Halbkugel auf den Gesamtlichtstrom, welcher von einem Plattenstück ausgeht, geeicht wird, und zugleich kann durch die Öffnung der Halbkugel (vgl. Abb. 1) die erregende Strahlung auf das zu untersuchende Plattenstück aufgestrahlt werden.

Es ergaben sich folgende Zahlenwerte:

1 Skt. des Galvanometers mit Halbkugel entspricht 1,55 Skt. mit Kugel,

d.h.: 1 Skt. des Galvanometers mit Halbkugel entspricht $1{,}55 \cdot 5{,}0 \cdot 10^{11}\ h\nu\ \mathrm{sec}^{-1}$ mit Kugel;

also: 1 Skt. des Galvanometers mit Halbkugel entspricht $= 7{,}8 \cdot 10^{11}\ h\nu$ (546 $m\mu$) pro Sekunde, von einer 2,6 × 2,6 cm² großen, leuchtenden Fläche ausgehend.

Während der Messungen wurde die Intensität der *Hg*-Lampe, d. h. des erregenden Lichtes, mit der Photozelle 5 (Abb. 1) kontrolliert. Diese war über eine zweite Photozelle, welche an die Stelle des Plattenstückes 9 gebracht werden konnte, auf die pro Quadratzentimeter und Sekunde auf dieses Plattenstück auffallende, erregende Lichtmenge ($\lambda = 436\ m\mu$ und 366 $m\mu$) bei verschiedener Lampenbelastung geeicht. Wiederholte Eichungen ergaben übereinstimmende Werte, d. h. brauchbare Eichkurven. Die Zelle am Plattenort war mit der Thermosäule im absoluten Maß geeicht.

Die Temperatur des Plattenstücks konnte durch sukzessive Einfüllung von flüssiger Luft in das Dewar-Gefäß auf jeden beliebigen Grad zwischen + 20° C und — 185° C gebracht werden, wobei die Temperaturkonstanz des *Cu*-Blocks in jeder Weise genügte. Die Messung der Temperatur erfolgte mit Hilfe eines Eisen-Konstantan-Thermoelements[1]), dessen eine Lötstelle

1) Für Überlassung der Eisen- und Konstantandrähte sowie für Beratung in diesen Fragen danke ich Herrn Ober-Reg.-Rat Dr. Heuse.

in die Halogensilbergelatineschicht eines Glasplättchens, welches neben den fluoreszierenden Plättchen auf dem *Cu*-Block befestigt war, eingegossen war und somit also die Temperatur der fluoreszierenden Schicht annahm. Zwischen den Lagen der beiden Plättchen konnten keine Temperaturunterschiede nachgewiesen werden. Die zweite Lötstelle tauchte in Eiswasser. Als Meßinstrument diente ein Siemens-Galvanometer (234 Ω) mit einer Empfindlichkeit von $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ Volt pro Skalenteil. Die Thermospannungen wurden den Wärmetabellen der PTR. entnommen.

Aus dem *Cu*-Block waren für das fluoreszierende Plattenstück und das die eine Lötstelle des Thermoelements tragende Plättchen Vertiefungen ausgearbeitet. An die kühlende *Cu*-Fläche wurden die Plättchen mit Hilfe kleiner Schrauben an ihren Rändern angepreßt, wobei stets darauf geachtet wurde, daß sich keine Eisschicht (Kondenswasser aus der Luft) zwischen *Cu*-Block und Glasplatte befand.

Zwecks Aufnahme der Fluoreszenzspektren wurde die Ulbricht-Halbkugel entfernt und der Spiegel (6 in Abb. 1) nach der Lichtquelle zu unter gleichzeitiger Drehung (zur Verflachung des Reflexionswinkels) verschoben. So kann der Spalt des Spektrographen bei vertikaler Stellung des Spaltrohres bequem dicht über die fluoreszierende Fläche gebracht werden.

II. Fluoreszenzspektren

Die Versuche über das Fluoreszenzspektrum hatten in der Hauptsache das Ziel, festzustellen, ob der Schwerpunkt des Fluoreszenzlichtes, welches in der früheren Veröffentlichung bei 540 mμ gefunden wurde, stark abhängig von der Temperatur und dem *AgJ*-Gehalt der Emulsion ist. Es ergab sich, daß dies in den untersuchten Grenzen (bis — 185° C bzw. 2 Proz., 4 Proz. und 8 Proz. *AgJ*-Gehalt) nicht der Fall ist und daß dementsprechend bei den unten folgenden Messungen und Betrachtungen mit einer Farbe des Fluoreszenzlichtes entsprechend $\lambda = 540$ mμ gerechnet werden konnte.

III. Die Fluoreszenzintensität verschiedener Halogensilbergelatineschichten

1. Emulsionen

Die Fluoreszenz wurde bei verschiedenen Emulsionen gemessen:

1. Agfa-Normalplatte (unsensibilisiert),
2. Versuchsemulsion V_{15} — 4 Proz. *AgJ* (grobkörnig, unempfindlich),
3. Versuchsemulsion V_1 (mittlerer Korndurchmesser $\sim 0{,}2\,\mu$),
4. Versuchsemulsion V_2 (mittlerer Korndurchmesser $\sim 0{,}5\,\mu$),
5. Versuchsemulsion V_3 (mittlerer Korndurchmesser $\sim 0{,}8\,\mu$),
6. Lippmann-Emulsion.

Die Versuchsemulsion V_{15} — 4 Proz. *AgJ* wurde folgendermaßen angesetzt:

I. 5,0 g $AgNO_3$,
50,0 ccm H_2O dest.

werden bei 65° C in einem kurzen Einguß eingetragen in:

II. 14,0 g *KBr*,
15,6 ccm *KJ*-Lösung 1prozentig,
65,0 ccm H_2O,
2,5 g Gelatine.

Digestion: 45 Minuten bei 65° C. — Danach Zugabe von 10 g Gelatine, angequollen in 30 ccm H_2O.

Nach dem Erstarren und Schneiden folgt 45 Minuten Wässerung fließend. Gußdicke: 5 ccm Emulsion pro 9 × 12-Platte (etwa 1,3 mg *AgBr* cm^{-2}). — Die Korngrößenverteilung in dieser Emulsion (und auch in V_3) ist weitgehend die gleiche wie in der früher beschriebenen V_{15}-Emulsion[1]) (mittlere Kornmasse = $1{,}3 \cdot 10^{-12}$ g). Absorptionsmessungen mit Hilfe einer Ulbricht-Kugel (Durchmesser: 50 cm) und photoelektrischer Lichtmessung[2]) ergaben bei dieser Schicht eine Absorption von 70 Proz. und eine Reflexion von 24 Proz. bzw. Durchlässigkeit von 6 Proz. für $\lambda = 436$ mμ.

Da Vorversuche einen starken Einfluß der Korngröße auf das Fluoreszenzvermögen der Schichten vermuten ließen, wurden die Versuchsemulsionen V_1 bis V_3 hergestellt, welche aus einem einzigen Ansatz stammen und sich bezüglich ihrer Herstellungsweise nur durch verschiedene Digestionszeiten voneinander unterscheiden.

Der Ansatz entsprach dem oben für die Emulsion V_{15} — 4 Proz. *AgJ* gegebenen bis auf die Temperatur des Eingusses der $AgNO_3$-Lösung von 35° C. Die Digestionsdaten waren für

1. V_1: 1 Minute bei 35° C,
2. V_2: 13 Minuten bei 35° C; danach angeheizt, so daß nach 35 Minuten 60° C erreicht waren.
3. V_3: Nach weiterem Anheizen waren nach 45 Minuten 65° C erreicht. Diese Temperatur wurde bis 80 Minuten gehalten.

Gesamtdigestionszeiten waren also für

V_1: 1 Minute,
V_2: 35 Minuten,
V_3: 80 Minuten.

Wässerung und Guß wie bei der V_{15} — 4 Proz. *AgJ*-Emulsion.

Schließlich wurde noch eine Emulsion nach Art der Lippmann-Schichten in die Betrachtungen einbezogen. Die Körner waren ultramikroskopisch (Kornmasse = $4 \cdot 10^{-18}$ g)[3]).

[1]) W. Meidinger, Physik. Zeitschr. **38**, 569, 1937.
[2]) Nach unveröffentlichten Versuchen.
[3]) Ausgezählt mit Hilfe eines Spalt-Ultramikroskops (Leitz).

Ansatz: I. 5,0 g $AgNO_3$,
50,0 ccm H_2O dest.,

II. 25,0 g Gelatine,
3,5 g KBr,
15,6 ccm KJ-Lösung 1prozentig,
285,0 ccm H_2O.

1 Einguß bei 35° C; Digestion 3 Minuten; 5 ccm Emulsion pro 9 × 12-Platte.

2. Fluoreszenzmessungen

In den Abbildungen 2 und 3 ist die Abhängigkeit der Lichtausbeute von der Temperatur für die verschiedenen untersuchten Schichten dargestellt, und zwar in Abb. 2 bei $\lambda = 436$ mμ und in Abb. 3 bei $\lambda = 366$ mμ des erregenden Lichtes. Unter Lichtausbeute ist das Verhältnis aus den Zahlen der emittierten zu den Zahlen der auffallenden Quanten pro Sekunde gemeint (also nicht die Quantenausbeute).

Die Meßpunkte sind für die Kurven der $V_{15}-4$ Proz. AgJ-Emulsion sämtlich Mittelwerte

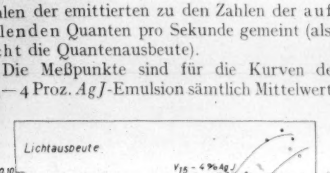


Abb. 2. Fluoreszenz-Lichtausbeute bei verschiedenen Temperaturen für verschiedene photographische Halogensilbergelatineschichten. — Auffallendes, erregendes Licht:
$\lambda = 436$ mμ; $I = 21 \cdot 10^{13}\, h\nu_{436}$ cm^{-2} sec^{-1}.
(Über die verschiedenen Schichten vgl. Text.)

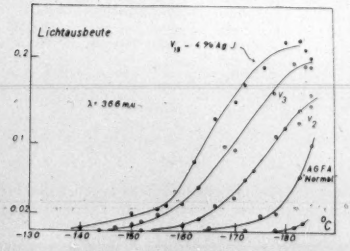


Abb. 3. Fluoreszenz-Lichtausbeute bei verschiedenen Temperaturen für verschiedene photographische Halogensilbergelatineschichten. — Auffallendes, erregendes Licht:
$\lambda = 366$ mμ; $I = 28 \cdot 10^{13}\, h\nu_{366}$ cm^{-2} sec^{-1}.

verschiedener Messungen bzw. verschiedener Meßreihen. Bei den anderen Kurven sind sie nur zum Teil Mittelwerte[1]).

Die Lippmann-Emulsion zeigte bei − 185° C noch keine merkliche Fluoreszenz.

Zahlentafel I

Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Intensität der erregenden Strahlung

Emulsion: $V_{15}-4$ Proz. AgJ — $\lambda = 366$ mμ

°C	Auffallende Energie $h\nu \cdot \text{sec}^{-1}$	Emittierte Energie $h\nu \cdot \text{sec}^{-1}$	Lichtausbeute
− 185	$25 \cdot 10^{13}$	$5{,}0 \cdot 10^{13}$	0,20
	$18 \cdot 10^{13}$	$3{,}6 \cdot 10^{13}$	0,20
	$11{,}6 \cdot 10^{13}$	$2{,}2 \cdot 10^{13}$	0,19
	$5{,}4 \cdot 10^{13}$	$1{,}6 \cdot 10^{13}$	0,19
	$3{,}4 \cdot 10^{13}$	$0{,}7 \cdot 10^{13}$	0,20$_5$
	$2{,}0 \cdot 10^{13}$	$0{,}38 \cdot 10^{13}$	0,19

Innerhalb der Meßgrenzen, d. h. also zwischen 20 und $2 \cdot 10^{13}$ auffallenden $h\nu$ kann nach den Meßergebnissen der Zahlentafel I mit einer Proportionalität zwischen der auffallenden und der emittierten Energie gerechnet werden.

Aus den Daten der Kurven in Abb. 2 und 3 ergeben sich folgende bemerkenswerte Sätze: Die Temperatur, bei welcher die Fluoreszenz einsetzt bzw. ihr Maximum erreicht, ist bei gleicher chemischer Zusammensetzung der Schicht stark von der Korngröße in der Schicht abhängig, und zwar in der Weise, daß die feinkörnigen Schichten erst bei tieferen Temperaturen zu fluoreszieren anfangen als grobkörnige. Dabei scheinen die maximal erreichbaren Grenzwerte für die Fluoreszenzausbeute innerhalb der Meßfehler und der Abweichungen, die durch verschiedene Absorption der erregenden Energie bedingt sind, nahezu gleich zu sein.

Eine Abhängigkeit der Fluoreszenz vom Belichtungszustand der Schichten konnte nicht beobachtet werden.

3. Quantenausbeute

Eine nähere Erörterung verlangen die Kurven der Abb. 2 und 3 bezüglich der Auswertung der absoluten Quantenausbeute. Bei Annahme einer effektiven Absorption von 20 Proz. ($\lambda = 436$ mμ)[2]) bei der Schicht $V_{15}-4$ Proz. AgJ

[1]) Für jede Messung (d. h. nach jeder Temperatureinstellung) wurde ein neues Plattenstück genommen.

[2]) Vgl. z. B. J. Eggert und W. Noddack, Zeitschr. f. Phys. **20**, 299, 1923. Die Absorptionsverhältnisse lagen bei der dort untersuchten Agfa-Spezialplatte sehr ähnlich wie hier bei der $V_{15}-4$ Proz. AgJ-Schicht.

und einer maximalen Lichtausbeute von 0,12 ergibt sich zunächst eine Quantenausbeute von 0,6, d. h. die durch Fluoreszenz abgestrahlte Energie ist größenordnungsmäßig gleich der absorbierten erregenden Lichtenergie. Nun ist aber zu beachten, daß die gemessene Fluoreszenzenergie im wesentlichen nur das nach einer Seite (Halbkugel) abgestrahlte Licht erfaßt. In Wirklichkeit dagegen wird also mehr Energie von der erregten Schicht ausgesandt. Zur Abschätzung der nicht durch die Messungen erfaßten Lichtmenge ist folgendes zu beachten:

Die fluoreszierenden Plattenstücke lagen auf dem geschwärzten gekühlten *Cu*-Block ohne optischen Kontakt auf (vgl. Abb. 4), d. h. daß – entsprechend den Verhältnissen bei der Entstehung des Reflexionslichthofes — ein Teil der nach der dem Meßinstrument abgewandten Seite abgestrahlten Lichtenergie nach Durchdringung der Schicht entweder aus der Glasunterlage heraustritt und von der geschwärzten *Cu*-Auflage (praktisch) völlig absorbiert wird, während ein anderer Teil an der Grenzfläche Luft—Glas mehr oder weniger reflektiert wird und nach nochmaliger Durchsetzung des Glases und der Schicht vom Meßinstrument erfaßt wird. Die in Zahlentafel I verzeichneten Meßwerte erfassen also die nach einer Seite und durch Reflexion an der Rückfläche nach zweimaliger Durchdringung der Schicht abgestrahlte Energie. Da die Absorption der erregenden Strahlung bei 436 mμ über die ganze Schichtdicke ziemlich gleichmäßig erfolgt, sind die fluoreszierenden Zentren über die ganze Schichtdicke verteilt. Um diesen Verhältnissen in erster Annäherung gerecht zu werden, kann der Schwerpunkt der Fluoreszenzstrahlung in die Mitte der Schicht gelegt werden.

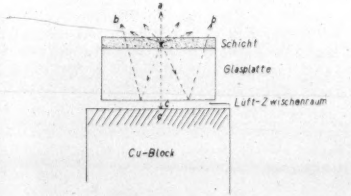


Abb. 4 (vgl. Text).

Es sei (vgl. Abb. 4):

a = die nach einer Seite abgestrahlte und in Richtung auf das Meßinstrument aus der Schicht austretende Energie,

b = die nach Reflektion an der Rückseite der Glasplatte aus der Schicht in Richtung auf das Meßinstrument austretende Energie,

c = die durchgelassene, von der Unterlage absorbierte Energie,

α = der Durchlässigkeitskoeffizient für $\lambda = 546$ mμ (0,8).

Dann kann für die tatsächlich ausgestrahlte Fluoreszenzenergie in roher Annäherung angesetzt werden:

$$E_{\text{eff}} = \frac{a}{\sqrt{\alpha}} + \frac{b}{\alpha\sqrt{\alpha}} + \frac{c}{\sqrt{\alpha}} = \frac{1}{\sqrt{\alpha}}\left(a + \frac{b}{\alpha} + c\right). \quad (1)$$

Gemessen wird entsprechend den Kurvenwerten in Abb. 2 und 3:

$$E_g = a + b. \quad (2)$$

Nach Messung der Fluoreszenzstrahlung mit schwarz lackierter Rückseite der fluoreszierenden Platte ist

$$E'_g = a.$$

Gemessen wurde:

$$E'_g/E_g = 0{,}77.$$

Also

$$a = 0{,}77\, E_g$$

und somit nach Gleichung (2):

$$b = 0{,}23\, E_g.$$

Wird eine hochglanzpolierte Metallfolie (*Al*) oder auch ein weißes Blatt Filtrierpapier als Unterlage für die fluoreszierende Platte gewählt, so muß (in erster Annäherung, unter Vernachlässigung von Verlusten) sein:

$$E''_g = a + b + \alpha \cdot c.$$

Hieraus ergibt sich c mit Hilfe von Gleichung (2) zu

$$E''_g - E_g = \Delta E''_g = \alpha \cdot c$$

$$c = \frac{\Delta E''_g}{\alpha}.$$

Gemessen wurde:

$$E''_g/E_g = 1{,}25,$$

so daß

$$\Delta E''_g = 0{,}25\, E_g.$$

Also:

$$c = 0{,}31\, E_g.$$

Nunmehr resultiert für E_{eff} nach Gleichung (1):

$$E_{\text{eff}} = 1{,}5\, E_g.$$

Danach würde sich eine effektive Quantenausbeute ergeben von

$$\varphi = 1{,}5 \cdot 0{,}6 = 0{,}9.$$

Für $\lambda = 366$ mμ errechnet sich bei einer Annahme von 20 Proz. effektiver absorbierter Energie ohne Berücksichtigung der nicht von der Messung erfaßten abgestrahlten Energie bereits eine Quantenausbeute von

$$\varphi = 5 \cdot 0{,}21 = 1{,}05.$$

Das ist ein zu hoher Wert, was auf die vielleicht etwas zu niedrige Annahme von 20 Proz. der absorbierten Energie zurückzuführen sein könnte (entsprechend $\lambda = 436$ mμ wäre mit etwa 30 Proz. effektiver Absorption zu rechnen).

Jedenfalls kann man in beiden Fällen mit einer maximalen Quantenausbeute von nahe 1 rechnen.

Übrigens bietet sich hiernach, wie man sieht, bei exakter Messung der gesamten Fluoreszenzenergie eine Methode bzw. Möglichkeit, die effektive Absorption (zu mindestens untere Grenzwerte) direkt experimentell zu ermitteln.

IV. Die Empfindlichkeiten verschiedener photographischer Schichten im Temperaturintervall $+20°$ C bis $-185°$ C

Gegenüber der oben besprochenen Fluoreszenz photographischer Schichten bei tiefen Temperaturen ist ein Vergleich der Empfindlichkeiten bei diesen Temperaturen von Interesse. Man könnte erwarten, daß mit Einsatz der Fluoreszenz das bekannte Absinken der Empfindlichkeit eintritt.

Um diese Beziehungen zwischen Temperatur und Empfindlichkeit zu erhalten, wurden mit der in Abb. 1 dargestellten Apparatur bei verschiedenen Temperaturen die Dichte–Zeit-Kurven für die verschiedenen Schichten aufgenommen. Dabei wurde nur mit $\lambda = 436$ mμ gearbeitet und die Intensitäten bei jeder Emulsion durch Graufilter bekannter Durchlässigkeit entsprechend geschwächt, und zwar so, daß die Belichtungszeiten stets groß genug waren, um bequem manuell durch Aufziehen bzw. Fallenlassen der Lichtklappe nach der Stoppuhr realisiert werden zu können.

In den Abb. 5–9 sind die gefundenen Schwärzungskurven für

Agfa-Laue-Platten (5),
Agfa-Normalplatten (6),
V_{15} — 4 Proz. AgJ (7),
V_1 bis V_3 (8),
Lippmann-Platte (9)

wiedergegeben, wobei die aufgestrahlten Energien im absoluten Maß ($h\nu \cdot \mathrm{cm}^{-2}$) angegeben sind (Entwicklung stets 5 Minuten in Metol-Hydrochinon-Pottasche-Entwickler, Verdünnung 1:2, $t = 18°$ C).

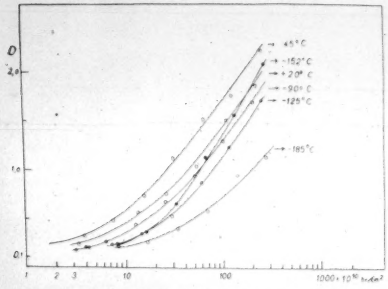


Abb. 5. Schwärzungs-(Dichte–Zeit-)Kurven der Agfa-Laue-Schicht bei verschiedenen Temperaturen. — Auffallendes Licht: $\lambda = 436$ mμ; $I = 4 \cdot 10^{10}\, h\nu_{436}\ \mathrm{cm}^{-2}\ \mathrm{sec}^{-1}$.

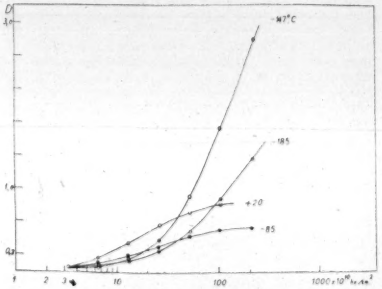


Abb. 7. Schwärzungs-(Dichte–Zeit-)Kurven der V_{15} — 4 Proz. AgJ-Schicht bei verschiedenen Temperaturen. — Auffallendes Licht: $\lambda = 436$ mμ; $I = 3{,}2 \cdot 10^{10}\, h\nu_{436}\ \mathrm{cm}^{-2}\ \mathrm{sec}^{-1}$.

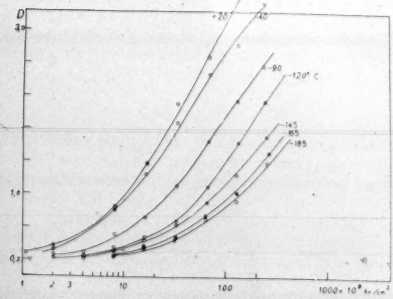


Abb. 6. Schwärzungs-(Dichte–Zeit-)Kurven der Agfa-Normalschicht bei verschiedenen Temperaturen. — Auffallendes Licht: $\lambda = 436$ mμ; $I = 2 \cdot 10^{9}\, h\nu_{436}\ \mathrm{cm}^{-2}\ \mathrm{sec}^{-1}$.

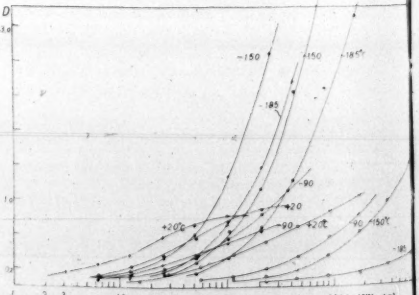


Abb. 8. Schwärzungs-(Dichte–Zeit-)Kurven der Versuchsschichten V_1 (○), V_2 (●) und V_3 (+) bei verschiedenen Temperaturen. — Auffallendes Licht: $\lambda = 436$ mμ; $I = 28 \cdot 10^{10}$ (V_1) bzw. $3 \cdot 10^{10}\, h\nu_{436}\ \mathrm{cm}^{-2}\ \mathrm{sec}^{-1}$.

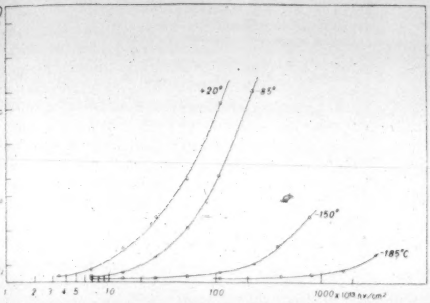


Abb. 9. Schwärzungs-(Dichte — Zeit-)Kurven der Lippmann-Schicht bei verschiedenen Temperaturen. — Auffallendes Licht:

$\lambda = 436\ \mathrm{m}\mu$; $I = 3{,}5 \cdot 10^{13}\ h\nu_{436}\ \mathrm{cm}^{-2}\ \mathrm{sec}^{-1}$.

Für den Empfindlichkeitsvergleich sind die zu gleichen Dichten gehörenden, relativen Energiemengen (diejenigen bei + 20° C = 1 gesetzt) in den Kurven der Abb. 10 zusammengestellt, und zwar für verschiedene Fälle (im allgemeinen für $D = 0{,}1$, 0,5 und 1,0 über Schleier), was notwendig ist, da die S-Kurven bei den verschiedenen Temperaturen nicht parallel bzw. symmetrisch zueinander verlaufen.

Betrachtet man zunächst die Form der S-Kurven an und für sich, so ist am auffälligsten die Aufrichtung der Kurven bei tiefen Temperaturen bei solchen Emulsionen, die bei normaler Temperatur (+ 20° C) eine ausgesprochen flache Gradation haben und nur geringe Dichten erreichen, wie das bei den mit großem KBr-Überschuß hergestellten Versuchsemulsionen V_{15} — 4 Proz. AgJ und V_1 bis V_3 der Fall ist. Andeutungsweise ist dieser Effekt auch bei der Agfa-Laue-Emulsion zu beobachten. In allen diesen Fällen tritt zunächst bei der Temperaturerniedrigung bis etwa — 100° C eine (Parallel-) Verschiebung der S-Kurven ein; sodann ist bei etwa — 150° eine starke Aufrichtung mit außerordentlicher Erhöhung der maximalen Dichten und bei weiterem Temperaturabfall wiederum eine (Parallel-) Verschiebung der aufgerichteten Kurven zu verzeichnen. Diese Beobachtungen fallen in die gleiche Richtung wie die von W. Berg[1]), nach denen die Solarisation bei tiefen Temperaturen verschwindet.

Bei der Agfa-Normalplatte dagegen und der Lippmann-Schicht (4 Proz. AgJ), die bei normaler Temperatur eine relativ steile S-Kurve mit hohen maximalen Dichten aufweisen, tritt allein eine (Parallel-) Verschiebung bzw. Abflachung der S-Kurve bei Temperaturerniedrigung ein.

Der Vergleich der (relativen) Empfindlichkeiten in Abb. 10 ergibt zunächst als auffälligstes Resultat eine starke Abhängigkeit der Temperaturempfindlichkeit von der Korngröße der Schichten derart, daß die feinkörnigen Schichten eine außerordentlich viel größere Empfindlichkeitsabnahme zeigen als die grobkörnigen Schichten. Dies ist der Fall sowohl bei der Lippmann-Schicht (ohne großen KBr-Überschuß hergestellt) als auch innerhalb der aus ein und demselben Ansatz stammenden Emulsionsreihe V_1 bis V_3 (mit großem KBr-Überschuß hergestellt). Während sich für die feinkörnigen Emulsionen eine Abnahme der Empfindlichkeit bis auf 1 bis 5 Promille ergibt, nimmt die der mittelempfindlichen Normalschicht nur auf 10 Proz. und die der grobkörnigen V-Schichten nur bis auf 30–40 Proz. ab. Berg[1]) fand für eine offenbar der Normalschicht ähnliche Schicht eine Erniedrigung auf 7 Proz. bei — 185° C und auf 4 Proz. bei — 253° C (flüss. H_2). Weiter sind bei den unempfindlichen flachen, grobkörnigen Emulsionen verschiedene Wendepunkte der Kurven zu beobachten, welche der oben erwähnten Aufrichtung der S-Kurven entsprechen. Diese Wendepunkte fallen fort für normale Emulsionen wie z. B. Agfa-Normalplatte.

V. Fluoreszenz und Empfindlichkeit

Geht man schließlich zum Vergleich der Empfindlichkeiten und der Fluoreszenz über, so erkennt man sofort, daß der Empfindlichkeitsabfall durchaus nicht etwa allein durch die Fluoreszenz erklärt werden kann, wie am deutlichsten die Fälle für die feinkörnigen Emulsionen zeigen, die bei größtem Empfindlichkeitsverlust in dem untersuchten Gebiet noch nicht merklich fluoreszieren. Lediglich der Abfall nach dem zweiten Wendepunkt der Kurven für V_2, V_3 und V_{15} — 4 Proz. AgJ dürfte die Auswirkung des Eintritts der Fluoreszenz auf die Empfindlichkeit widerspiegeln (vgl. Abb. 10).

Tritt also ein Absinken der Empfindlichkeit mit der Fluoreszenz nicht in der erwarteten Weise ein, so ist es um so interessanter, wenn nicht nur die Schwelle gewisser Emulsionen (z. B. V_{15} — 4 Proz. AgJ für $D = 0{,}1$) im Gebiet des Auftretens der Fluoreszenz (150–185° C) nicht abfällt, sondern wenn sogar in diesem Temperaturgebiet wesentlich höhere Dichten

1) W. Berg, Trans. Farad. Soc. **35**, 445 ff., 1939.

1) W. Berg, l. c. S. 446.

erzielt werden als z. B. bei — 90° C. Denn die in der Schicht verbliebene Energie ist ja bei — 185° C infolge der Fluoreszenz bestimmt wesentlich geringer als bei — 150° bzw. den höheren Temperaturen. Rechnet man mit einer Abstrahlung der absorbierten Energie von mindestens 80 Proz. bei — 185°, so sollte zwischen der Empfindlichkeit bei — 150° (keine Fluoreszenz) und bei

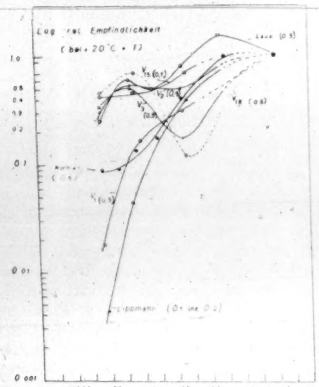


Abb. 10. Relative Empfindlichkeiten (bezogen auf bestimmte Dichten; vgl. die Zahlen in den Klammern hinter den Schichtbezeichnungen) verschiedener photographischer Schichten in Abhängigkeit der Temperatur (Empfindlichkeiten der Schichten bei + 20° C = 1 gesetzt).

— 185° C ein Unterschied um den Faktor etwa 5 bestehen, während die Messungen für die Schwelle ($D = 0{,}1$) den Faktor 1, für $D = 0{,}5$ den Faktor 1,8 ergeben. Das heißt also: bei tiefen Temperaturen wird die absorbierende Energie für die Entwickelbarmachung des *AgBr* in den Schichten wesentlich besser ausgenutzt als bei hohen Temperaturen. Mit Rücksicht auf den quantenartigen Verlauf der Entstehung des latenten Bildes besagt dies weiter, daß weniger *Ag*-Atome, bei tiefen Temperaturen gebildet, wirksamer sein können, als mehr bei höherer Temperatur gebildete.

Nun ist aber damit zu rechnen, daß auch schon photochemisch (d. h. abgesehen von der Fluoreszenz) die Quantenausbeute bei der Entstehung des latenten Bildes mit fallender Temperatur geringer wird, daß also auch, abgesehen von der Fluoreszenz, mit einer geringeren Zahl von *Ag*-Atomen bei tiefen Temperaturen zu rechnen ist. Dies läßt sich vermuten aus *Ag*-Bestimmungen in Abhängigkeit der eingestrahlten Energie bei verschiedenen Temperaturen[1]). Diesen beiden, die Masse des latenten Bildes verringernden Faktoren gegenüber deutet der beobachtete Verlauf der Temperaturempfindlichkeitskurve bei den *V*-Emulsionen und auch bei der Laue-Emulsion auf eine sehr viel bessere Ausnutzung des bei tiefen Temperaturen photolytisch gebildeten Silbers (latenten Bildes) im Vergleich zur Ausnutzung des bei höheren Temperaturen gebildeten Silbers hin.

Erklärt werden kann diese Erscheinung durch verschiedene Dispersitätszustände bzw. Koagulationszustände des photolytisch gebildeten *Ag*. Das bei tiefer Temperatur gebildete Silber wird in höher disperser Form vorliegen als das bei höheren Temperaturen gebildete[2]). Somit macht sich hier auch im Gebiet der normalen *S*-Kurve die Ursache der Solarisation bemerkbar. Es bestehen Anzeichen, daß sich der verschiedene Dispersitätszustand des photolytisch gebildeten Silbers in stark belichteten, ausfixierten Schichten in der Färbung des Silbers bemerkbar macht (gelb bei tiefer Temperatur, grau bei hoher Temperatur).

Hiernach ergibt sich also folgendes Bild z. B. für V_{15} — 4 Proz. *AgJ* (vgl. Abb. 7): Ausgehend von Zimmertemperatur nimmt zunächst die Masse des gebildeten latenten Silbers ab, wobei der Koagulationszustand vorerst unverändert ist. Die Folge ist eine Abnahme der Empfindlichkeit. Dies gilt bis etwa — 80° C. — Unterhalb dieser Temperatur nimmt die Koagulation ab, die Erhöhung der Dispersität wird wirksamer als die Verminderung der Masse des latenten Bildes. Es ergibt sich ein Anstieg der Empfindlichkeit bzw. der Entwickelbarkeit. Dies gilt bis zum Einsatz der Fluoreszenz (bis etwa —150° C). Bei noch tieferen Temperaturen wird durch Einsetzen der Fluoreszenz (bei nicht sehr viel vergrößerter Dispersität) weiter die Bildung des latenten Silbers stark herabgesetzt, so daß die Empfindlichkeit wieder absinkt. — Diese Unterschiede sind nicht bei empfindlichen Emulsionen (vgl. z. B. die Normalplatte) zu beobachten, da hier die oben erwähnte Möglichkeit einer besseren Ausnutzung des latenten Bildes für die Entwickelbarkeit des *AgBr* nicht oder nur im geringen Maße gegeben ist. Denn bei den grobkörnigen unempfindlichen Emulsionen sind

1) Vgl. W. Meidinger, Physik. Zeitschr. **40**, 73 ff., 1939. — Die hier mitgeteilten Messungen beziehen sich allerdings zunächst nur auf obere Grenzwerte der photolytischen *Ag*-Bildung. Neuere Messungen ergaben aber auch im Gebiet kleiner *Ag*-Mengen (im geradlinigen Ast der Kurve für die *Ag*-Bildung) starke Unterschiede bei den verschiedenen Temperaturen.

2) Vgl. diesbezüglich die Vorstellungen von Webb und Evans (kurz zusammengefaßt in der vorstehend zitierten Veröffentlichung).

offenbar viele *Ag*-Atome pro Korn (bzw. absorbierte Quanten) latentes Bild notwendig, um das Korn entwickelbar zu machen. Hier besteht also die Möglichkeit, mit weniger *Ag*-Atomen das gleiche zu erreichen, so daß trotz verminderter *Ag*-Bildung eine bessere Entwickelbarkeit resultieren kann. Betrachtet man dagegen ein hochempfindliches Korn (am einfachsten den Grenzfall, wo 1 [absorb.] $h\nu$ bereits Entwickelbarkeit hervorruft), so sieht man, daß hier verminderte *Ag*-Bildung nur verminderte Entwickelbarkeit nach sich ziehen kann. Dies gilt auch wiederum in Fällen, wo eine Koagulation der Keime des latenten Bildes infolge der Kleinheit der Körner bzw. geringen *Ag*-Bildung in beträchtlichem Maße und deshalb auch eine Solarisation[1]) nicht eintreten kann, wie z. B. bei der Lippmann-Schicht (vgl. Abb. 9) und (in gewissem Maße relativ zu V_2 und V_3) bei der V_1-Emulsion (vgl. Abb. 8).

Zusammenfassung

1. Die Fluoreszenz verschiedener photographischer Halogensilbergelatineschichten wird in Abhängigkeit von der Temperatur (bis zur flüssigen Luft) gemessen. Dabei ergibt sich:
   a) Die Fluoreszenz bei feinkörnigen Schichten (bei sonst gleichartiger chemischer Zusammensetzung) beginnt im Gegensatz zu grobkörnigen Schichten erst bei wesentlich tieferen Temperaturen.
   b) Die maximal erreichten Quantenausbeuten für die Fluoreszenz (bei grobkörnigen Schichten) liegen nahe bei 1 (mindestens 0,9).
2. Die Empfindlichkeiten verschiedener photographischer Schichten werden im Gebiet + 20° C bis — 185° C bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Es ergibt sich:
   a) Sehr feinkörnige Emulsionen sinken in ihrer Empfindlichkeit sehr viel stärker ab als grobkörnige;
   b) Unempfindliche, grobkörnige Emulsionen (mit großem *KBr*-Überschuß hergestellt) zeigen zunächst einen Abfall in der Empfindlichkeit, sodann wieder einen (geringen) Anstieg. Dieser wird hervorgerufen durch eine Aufrichtung der bei normaler Temperatur flachen Kurven. Die geringen maximalen Dichten solcher Kurven (~ 1) werden bei tiefen Temperaturen stark erhöht (> 3). Bei einer normalen, mittelempfindlichen Tiefdruckemulsion und sehr feinkörnigen Emulsionen wird allein ein Empfindlichkeitsabfall beobachtet.
3. Der Vergleich der in der Schicht verbliebenen Strahlungsenergie mit der jeweils entwickelbaren Dichte im Temperaturgebiet der Fluoreszenz bei unempfindlichen grobkörnigen Emulsionen zeigt, daß die Entwickelbarkeit erheblich weniger zurückgeht, als der Verminderung der photochemisch wirksamen Energie durch Fluoreszenzabstrahlung entspricht. Weiter steigen im Fluoreszenzgebiet die Dichten sehr viel höher an. — Diese Erscheinungen deuten auf eine größere Dispersität des latenten *Ag* bei den tiefen Temperaturen hin, so daß eine bessere Ausnutzung des latenten Bildes für die Entwickelbarkeit stattfindet.

Berlin-Charlottenburg, Mai 1940.

(Eingegangen 14. Mai 1940)

1) Vgl. W. Meidinger, Physik. Zeitschr. **38**, 567, 1937.

Die Rolle des Kupfers in der Wolfram-Kupfer-Barium-Kathode

Von Klaus Brüning

Mit Tafel II

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.
2. Experimentelles.
3. Temperaturbestimmung.
4. Versuche zur Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit der Kupferschicht.
5. Die Entaktivierungskurven.
6. Mikroskopische Untersuchung.
7. Die Austrittsarbeit der *W-Cu-Ba*-Kathode.
8. Zusammenfassung.

1. Einleitung

Langmuir und Kingdon[1]) beschrieben 1923 einige Versuche, in denen gezeigt wurde, daß man die Austrittsarbeit von Wolframkathoden erniedrigen und damit die Emission wesentlich erhöhen kann durch Bedeckung der Oberfläche mit einer monomolekularen Schicht von Cäsium. Becker[2]) untersuchte später das Verhalten der Austrittsarbeit bei der Adsorption von Barium auf Wolfram. Auf die Erklärung der Austrittsarbeitserniedrigung soll hier nicht näher eingegangen werden.

Eine gebräuchliche Methode der Aufbringung einer solchen Schicht ist das Destillationsverfahren. Dabei wird die Schicht von Fremdatomen von irgendeiner Quelle aus auf die Kathode gedampft. Bei den so hergestellten *W-Ba*-Destillationskathoden zeigt sich nun, daß die *Ba*-Schicht im Betrieb schon bei Temperaturen

1) Langmuir und Kingdon, Science **57**, 58, 1923.

2) J. A. Becker, Trans. Amer. electrochem. Soc. **55**, 153, 1929.

von 1000° K an langsam herunterdampft, die Kathode also eine geringe Lebensdauer hat. Die Verdampfungsgeschwindigkeit ist nun wesentlich geringer, wenn der *W*-Faden vor dem Aufdampfen des *Ba* verkupfert wird. Aufgabe dieser Arbeit ist es, zu untersuchen, welche Rolle das *Cu* dabei eigentlich spielt, ob das *Ba* auf *Cu* besser haftet als auf *W*, ob das *Cu* lediglich die *W*-Oberfläche aufrauht oder ob Legierungsbildungen auftreten.

2. Experimentelles

Die Untersuchungen wurden durchgeführt an 50 μ *W*-Fäden. Diese Stärke wurde gewählt, weil sie bei dem zur Temperaturbestimmung benutzten Mikropyrometer die günstigste war. Auf die Messung der Temperaturen wird noch in einem besonderen Absatz eingegangen. Zur Emissionsmessung wurde die übliche Schutzanodenschaltung benutzt. Die Anoden hatten einen Durchmesser von 5 mm, die Schutzanoden eine Länge von 25 mm und die Meßanode eine solche von 15 mm. In der Meßanode waren zwei Öffnungen von etwa 1 mm Durchmesser, um den Faden mit dem Mikropyrometer beobachten zu können. Die hintere Öffnung sollte Reflexionen verhindern, welche die Temperaturmessung erheblich fälschen können.

Ein Teil der Arbeit bestand in der Aufnahme der Entaktivierungskurven verschieden behandelter Fäden. Die Entaktivierungstemperaturen wurden so gewählt, daß die Entaktivierungen sich zeitlich über etwa $^1/_2$ Stunde erstreckten. Dadurch wurde es möglich, an einem Schliff zu arbeiten; und zwar wurde eine zuerst von Demski[1]) angegebene Anordnung benutzt, bei der die Fettdämpfe durch eine Kühlfalle vom Röhrensystem ferngehalten wurden (siehe Fig. 1). Mit Hilfe dieser Schliffanordnung gelang es, die Emission von Glühkathoden, bei denen keine Aktivierungen oder Entaktivierungen stattfanden, über Stunden konstant zu halten. Lediglich zur Bestimmung der Austrittsarbeit der *W-Cu-Ba*-Kathode wurden zwei abgezogene Röhren benutzt.

Zur elektrolytischen Verkupferung der *W*-Fäden erwies sich ein von Pfanhauser[2]) angegebenes Bad mit folgender Zusammensetzung als recht brauchbar:

Wasser	1 l
Natriumbikarbonat	20 g
Natriumthiosulfat	20 g
Kupferazetessigäther	20 g
Kaliumzyanid 100 Proz.	20 g

1) Demski, Physik. Zeitschr. **30**, 5, 1929.
2) Pfanhauser, Die elektrolytischen Metallniederschläge, S. 372. Berlin 1910.

Als Anode wurde dabei ein Zylinder aus Elektrolytkupfer von 4 cm Durchmesser benutzt. Der Faden wurde durch einen Glasbügel gehalten

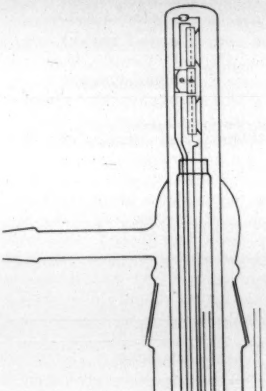


Fig. 1. Schliffanordnung mit Kühlfalle.

Fig. 2. Vorrichtung zum Verkupfern der Fäden.

(siehe Fig. 2). Es wurde dabei mit einer Stromdichte von 15 mA/cm² gearbeitet und im Laufe von 20 Minuten eine Schicht von 1–2 μ *Cu* niedergeschlagen. Nach der Verkupferung wurde der Faden in destilliertem Wasser abgespült.

Das *Ba* wurde in Form von Bariumazid (BaN_6) in die Röhre gebracht. Aus einer gesättigten Lösung von BaN_6 in Wasser wurde mit Hilfe von Alkohol das Azid ausgefällt und mit einem Glasstab in die auswechselbare Mittelanode gestrichen. Nachdem die Anode sowie der Faden eingesetzt waren, begann der Pumpprozeß. Mit einem Außenofen wurde der obere Teil der Schliffapparatur, in dem sich das System befand, 3 Stunden lang auf etwa 250° C erhitzt und dadurch das Azid zersetzt. Durch Hochfrequenzerhitzung der Mittelanode wurde dann später das *Ba* von der Anode auf den Faden gedampft. Die Kühlfalle wurde erst nach dem Ausheizen des Kolbens mit flüssiger Luft beschickt.

Nach jedem Pumpprozeß wurden das Röhrensystem und die Innenflächen der Schliffanordnung mit verdünnter Flußsäure gereinigt. Dadurch wurde vermieden, daß die nicht auf den Faden gedampften *Ba*-Spuren, die beim Auseinandernehmen des Schliffes oxydieren, beim

nächsten Pumpprozeß das Vakuum verschlechterten. Gemessen wurde mit einem geeichten Ionisationsmanometersystem ein Vakuum von $5 \cdot 10^{-7}$ Tor.

3. Temperaturbestimmung

Zur Bestimmung der Temperatur mit Hilfe eines Mikropyrometers muß man das Teilstrahlvermögen A_λ der jeweiligen Oberfläche für die zur Messung benutzte Wellenlänge (655 $\mu\mu$) kennen. Für Wolfram ist das A_λ für alle Temperaturen gemessen. Für Kupfer waren dagegen nur Angaben für Zimmertemperatur zu erhalten. Um einen Anhaltspunkt für das A_λ des *Cu* zu erhalten, wurde bei einem Faden nur die untere Hälfte verkupfert. Dieser Faden wurde dann geglüht und die Übergangsstelle im Mikropyrometer beobachtet. Die verkupferte Hälfte erschien zunächst dunkler als die nicht verkupferte; wurde die Fadentemperatur aber bis zum Schmelzpunkt des *Cu* (1356° K) und darüber erhöht, so zeigte sich kein merklicher Helligkeitsunterschied zwischen dem verkupferten und dem nichtverkupferten Teil mehr. Wurde die Temperatur nun wieder unter die Schmelztemperatur gesenkt, so trat der vorher vorhandene Helligkeitsunterschied merkwürdigerweise nicht wieder auf, obwohl bei Ausschalten des Heizstromes das *Cu* auf der unteren Fadenhälfte durch seine Farbe noch einwandfrei als massive Schicht zu erkennen war. Dieselbe Erscheinung trat auch auf, wenn *Ba* auf den halb verkupferten Faden gedampft wurde.

So war es möglich, bei der Temperaturbestimmung sowohl der verkupferten als der nichtverkupferten Fäden das Teilstrahlvermögen von *W* zugrunde zu legen. Allerdings mußte bei den Entaktivierungsversuchen die *Cu*-Schicht der Fäden vor dem Aufdampfen des *Ba* immer erst verschmolzen werden.

Erklären läßt sich diese Erscheinung damit, daß das Teilstrahlvermögen stark von der Oberflächenbeschaffenheit abhängt. Vor dem Schmelzen der *Cu*-Schicht hat die Oberfläche noch die Struktur eines elektrolytischen Niederschlages; durch das Verschmelzen wird sie glatt. Die gute Übereinstimmung der Teilstrahlvermögen von *W* und *Cu* nach dem Verschmelzen ist natürlich ein Zufall. Das Aufdampfen von *Ba* ändert an der Erscheinung nichts, da Schichten von wenigen Atomdurchmessern Stärke auf das Teilstrahlvermögen keinen Einfluß haben.

4. Versuche zur Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit der Kupferschicht

Für die Untersuchung der *W-Cu-Ba*-Kathode war wichtig, zu wissen, wie *Cu* sich auf *W* verhält, d. h. bei welcher Temperatur es verdampft und ob eine *Ba*-Bedeckung Einfluß auf die Verdampfung hat. Zur Beantwortung dieser Frage sollten verkupferte Fäden bei mehreren Temperaturen verschieden lange geglüht und die restlichen *Cu*-Mengen durch chemische Analyse quantitativ bestimmt werden. Diese Versuche mißlangen. Selbst die empfindlichsten Mikroanalysen versagten hier, da es sich bei den zu bestimmenden *Cu*-Mengen um 10^{-7} g und weniger handelte.

Daraufhin wurde versucht, die nach dem Glühen der Fäden noch vorhandenen *Cu*-Mengen spektrographisch mit Hilfe eines Explosionsspektrums zu bestimmen. Benutzt wurde ein Zeiß-Universal-Spektrograph. Die Fäden wurden dazu auf den Spalt des Spektrographen abgebildet und durch die Entladung eines auf 18 kV aufgeladenen Kondensators von 0,2 μF zur Explosion gebracht. Bei Schichtdicken von 1–2 μ, also bei Fäden, die noch nicht geglüht hatten, war die *Cu*-Linie 5218 Å noch eben zu sehen. Bei dünneren Schichten versagte aber auch diese Methode. Die Restlinien von *Cu* liegen überdies im Ultravioletten und eine Quarzoptik stand nicht zur Verfügung.

Nach dem Fehlschlagen auch dieses Versuches wurde auf die Untersuchung der *Cu*-Verdampfung verzichtet. Bei der Bestimmung der Entaktivierungsgeschwindigkeiten verschieden behandelter Fäden zeigte sich dann später, daß die *Cu*-Verdampfung für die *W-Cu-Ba*-Kathode ohne Bedeutung ist.

5. Die Entaktivierungskurven

Um die bessere Haltbarkeit der *W-Cu-Ba*-Kathode gegenüber der *W-Ba*-Kathode quantitativ zu bestimmen, wurden Entaktivierungen bei Temperaturen, die weit über Betriebstemperatur lagen, untersucht. Die hohen Temperaturen wurden gewählt, um die Entaktivierung zeitlich zusammenzudrängen. Auf den Zusammenhang zwischen Emission und Bedeckungsgrad der Kathode mit *Ba*-Atomen soll hier nicht näher eingegangen werden. Zur Aufnahme der Entaktivierungskurven wurde der Faden aus bereits angegebenen Gründen kurz über den *Cu*-Schmelzpunkt erhitzt und dann 1 Stunde lang bei 1100° K geglüht, um etwas Entgasung zu erreichen. Die übliche Entgasungstemperatur für *W* von 2500–2800° K konnte hier nicht angewendet werden, da dann alles *Cu* verdampft wäre. Um vergleichbare Verhältnisse zu haben, wurde auch bei der Messung der Entaktivierungsgeschwindigkeit einer *W-Ba*-Kathode der *W*-Faden vor dem Aufdampfen des *Ba* nicht höher als auf 1100° K erhitzt.

Nach diesem Glühen wurde das *Ba* durch Hochfrequenzerhitzung der Anode und Anlegen einer Anodenspannung von etwa 30 V auf die Kathode gedampft. Die Kathode wurde hierbei auf 1000° K geheizt. Die dabei auftretende *Ba*-Entladung mit ihrer sattgrünen Farbe gestattet eine sehr gute Kontrolle. Ein Formierprozeß irgendwelcher Art ist weder bei der *W-Ba*-, noch bei der *W-Cu-Ba*-Kathode oberhalb der Temperatur von 1000° K beobachtet worden. Die Kathoden haben sofort nach dem Aufdampfen des *Ba* ihre maximale Emission. Unterhalb von 1000° K läßt sich ein Formierprozeß nicht beobachten, da der Faden mindestens auf diese Temperatur gebracht werden muß, um eine meßbare Emission zu erhalten. Nur wenn eine mehr als einatomare Schicht *Ba* aufgedampft worden ist, muß das überflüssige *Ba* erst verdampft werden, um die günstigste Bedeckung, d. h. maximale Emission, zu erhalten. Nach dem Aufdampfen des *Ba* wurde die Emission bei einer Meßtemperatur von 1070° K und einer Anodenspannung von 100 V gemessen. Bei dieser Spannung zeigten die Kathoden während der gesamten Entaktivierung Sättigung. Die Meßtemperatur war so gewählt, daß eine Änderung der Emission im Laufe einer halben Stunde nicht auftrat. Daraufhin wurde der Faden für eine bestimmte Zeit unter Abschalten der Anodenspannung auf Entaktivierungstemperatur gebracht und anschließend bei der Meßtemperatur wieder die Emission gemessen usw. Bei der Entaktivierung wurde die Anodenspannung abgeschaltet, da sonst die verdampfenden *Ba*-Ionen auf die Kathode zurückkehren würden.

Auf diese Art wurde zunächst die Entaktivierung einer *W-Ba*-Kathode bei 1300° K gemessen (siehe Fig. 3). Als zweiter Faden wurde ein auf die angegebene Weise hergesteliter *W-Cu-Ba*-Faden bei ebenfalls 1300° K (siehe Fig. 4) und daraufhin ein ebensolcher Faden bei 1400° K entaktiviert (siehe Fig. 5). Die Emissionsströme sind im logarithmischen Maßstab in Ampere aufgetragen. Ein Vergleich der beiden Kurven für 1300° K zeigt, daß die Emission der *W-Ba*-Kathode wesentlich schneller abnimmt als die der *W-Cu-Ba*-Kathode, d. h. daß das *Ba* von einer *W*-Unterlage sehr viel leichter verdampft als von einer *Cu*-Unterlage. Die Kurven 4 und 5 durchlaufen ein Maximum, d. h. zu Beginn der Entaktivierung ist mehr *Ba* vorhanden, als für die günstigste Bedeckung erforderlich ist. Bei Kurve 3 ist dieses Maximum nicht gemessen worden, weil die Entaktivierungszeiten (zu Beginn 30 Sekunden) bei der hohen Entaktivierungsgeschwindigkeit zu lang sind, um das Maximum zu erfassen. Sehr viel kürzere Zeiten lassen sich aber nicht anwenden, da es wegen der Wärmeträgheit schon 2–3 Sekunden dauert, um den Faden von Meß- auf Entaktivierungstemperatur oder umgekehrt zu bringen. Bei den Kurven 4 und 5 ist auffällig, daß sie sich nur sehr wenig unterscheiden, obwohl der Schmelzpunkt des *Cu* (1356° K) zwi-

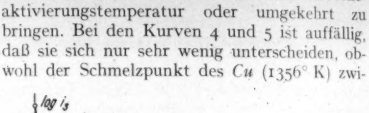


Fig. 3. Entaktivierung einer *W-Ba*-Kathode bei $T = 1300°$ K.

Fig. 4. Entaktivierung einer *W-Cu-Ba*-Kathode bei $T = 1300°$ K.

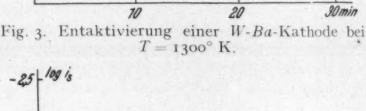


Fig. 5. Entaktivierung einer *W-Cu-Ba*-Kathode bei $T = 1400°$ K.

schen den beiden zugehörigen Temperaturen liegt. Die Maxima liegen verschieden hoch, weil es nicht möglich ist, zwei absolut gleiche Fäden herzustellen. Schon die geringsten Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit bedingen diese Abweichungen. Der größte gemessene Emissionswert der *W-Ba*-Kathode liegt um etwa 1,5 Zehnerpotenzen niedriger als bei der *W-Cu-Ba*-Kathode. Das liegt erstens daran, daß das tatsächliche Emissionsmaximum der *W-Ba*-Kathode nicht gemessen worden ist, zum andern unterscheiden sich die Kathoden aber auch in ihren Richardson-Konstanten. Es wird darauf noch in einem besonderen Absatz eingegangen werden.

Mit diesen Kurven war eine quantitative Aussage über die *Ba*-Verdampfung sowohl von

W als auch von *Cu* gewonnen. Es blieb jedoch die Frage offen, ob bei der Entaktivierung der *W-Cu-Ba*-Kathode das *Ba* im wesentlichen allein verdampft, ob das *Cu* verdampft und das *Ba* mitnimmt oder ob sich endlich eine *Cu-Ba*-Legierung bildet.

Der folgende Versuch entschied zwischen diesen drei Möglichkeiten. Ein Faden, der genau wie bei den vorigen Versuchen verkupfert war, wurde zunächst 10 Minuten lang bei 1400° K geglüht. Dann wurde das *Ba* aufgedampft und der Faden bei 1300° K entaktiviert. Wäre nun für die Entaktivierung der *W-Cu-Ba*-Kathode die *Ba*-Verdampfung allein verantwortlich, d. h. würde die *Cu*-Schicht dabei nicht wesentlich verdampfen, so dürfte sich die *Cu*-Menge bei dem 10 Minuten langen Glühen nicht verändert haben. Die gemessene Entaktivierungskurve müßte also wie Fig. 4 aussehen. Tatsächlich wurde aber ein viel steilerer Abfall gemessen (siehe Fig. 6). Damit scheidet von den drei Möglichkeiten die erste aus.

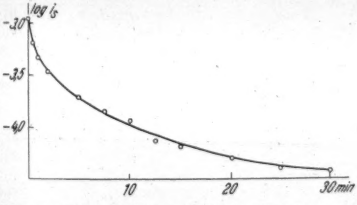


Fig. 6. Entaktivierung einer *W-Cu-Ba*-Kathode bei $T = 1300°$ K, die vor dem Aufdampfen des *Ba* 10 Minuten lang bei $T = 1400°$ K geglüht wurde.

Die zweite Annahme würde fordern, daß während des 10 Minuten langen Glühens auf 1400° K genau so viel *Cu* verdampft wäre wie in den ersten 10 Minuten der in Fig. 4 dargestellten Entaktivierung. Nachdem dann *Ba* aufgedampft ist, dürfte die Entaktivierungskurve wegen ihrer niedrigeren Temperatur also höchstens so steil sein wie die Kurve 4 von der 10. Minute an. Kurve 6 ist aber wesentlich steiler. Es bleibt also nur die dritte Möglichkeit übrig, nämlich die Bildung einer *Cu-Ba*-Legierung. Daß das *W* bei der Legierungsbildung keine Rolle spielt, wird die photographische Untersuchung zeigen. Die Legierung haftet auf *W* viel besser als *Cu* allein. Damit ist auch erklärt, warum sich die Kurven 4 und 5 trotz des zwischen ihren Temperaturen liegenden Schmelzpunktes des *Cu* nicht stärker unterscheiden.

Dieses Ergebnis läßt eine von Hertz[1]) angegebene Methode zur Herstellung von Oxydkathoden in einem neuen Licht erscheinen. Nach dieser Methode wird der *W*-Faden erst verkupfert, dann oxydiert und schließlich mit *Ba* bedampft. Vielleicht bildet sich hierbei als emittierende Schicht gar nicht *BaO*, sondern die *Cu-Ba*-Legierung.

1) Hertz, DRP. 470421.

6. Mikroskopische Untersuchung

Nachdem durch die Entaktivierungsversuche die Bildung einer *Cu-Ba*-Legierung nachgewiesen worden ist, wurden die Fäden mikroskopisch untersucht. Benutzt wurde ein Busch-Mikroskop mit Vertikalbeleuchtung und einem Aufsatz für Mikrophotographie.

Um die Legierungsbildung sichtbar zu machen, wurde ein verkupferter Faden mit sehr wenig *Ba* bedampft, dann aus der Röhre genommen und unter dem Mikroskop betrachtet. Neben Gebieten mit der typischen Kupferfarbe waren Stellen zu sehen, die metallisch grau und blank aussahen. Die *Cu-Ba*-Legierung hatte sich wegen der geringen *Ba*-Menge nicht überall gebildet. Die Oberfläche der Legierung war auch etwas rauher als die nicht legierte Kupferoberfläche. Eine Mikrophotographie brachte die Farbunterschiede leider nur so schwach zum Ausdruck, daß man sie nicht erkennen konnte, ohne den Faden vorher direkt beobachtet zu haben.

Dagegen ließen sich einige Stadien der Entaktivierung einer *W-Cu-Ba*-Kathode photographieren (siehe Fig. 7–9). Die lineare Vergrößerung ist etwa 250fach. Bei dieser starken Vergrößerung kann wegen der Krümmung der Fadenoberfläche nur ein kleiner Teil derselben scharf abgebildet werden. Fig. 7 zeigt einen Faden, auf den soeben das *Ba* aufgedampft worden ist. Die Oberfläche ist sehr rauh. Von der Ziehstruktur des *W*-Fadens ist nichts zu sehen. Bei Fig. 8 ist die Schicht schon dünner, die Struktur des *W*-Fadens kommt schon etwas zum Vorschein. Bei Fig. 9 endlich ist von der *Cu-Ba*-Schicht kaum noch etwas zu bemerken, die Fadenstruktur dagegen ist deutlich sichtbar. Bei direkter Beobachtung sieht man genau, daß die Legierung bei fortschreitender Verdampfung Inseln bildet und sich nicht gleichmäßig über die Fadenoberfläche ausbreitet. Der Faden sieht aus, als befänden sich auf ihm Tropfen einer nicht benetzenden Flüssigkeit. Auf den Photographien sind diese Inseln nur schwer zu erkennen. Die Inselbildung beweist, daß das *W* an der Legierungsbildung nicht beteiligt ist.

7. Die Austrittsarbeit der *W-Cu-Ba*-Kathode

Die Austrittsarbeit wurde an zwei abgezogenen Röhren bestimmt, deren Systeme dieselben

Maße wie das Schliffsystem hatten. Diese Messungen wurden nicht am Schliff gemacht, da die Austrittsarbeit in verhältnismäßig kleinen Temperaturintervallen (150°) gemessen werden sollte und kleine Emissionsschwankungen deshalb schon große Fehler in der Austrittsarbeit bedingen würden.

Bestimmt wurden die Austrittsarbeiten aus Richardson-Geraden. Die Emissionsgleichung von Richardson-Dushman lautet:

$$i_s = F \cdot A \cdot T^2 e^{-\frac{\varepsilon\varphi}{kT}}.$$

Durch Logarithmieren erhält man daraus:

$$\ln i_s - 2 \ln T = \ln F \cdot A - \frac{\varepsilon\varphi}{kT}.$$

Trägt man nun $\ln i_s - 2 \ln T$ gegen $1/T$ auf, so erhält man eine Gerade. Die Steilheit dieser Geraden multipliziert mit k/ε ergibt die Austrittsarbeit φ. Die Temperaturen wurden, wie bei den Entaktivierungsversuchen, pyrometrisch bestimmt. Die Anodenspannung betrug 100 V.

Goetz[1]) hat gefunden, daß die Austrittsarbeit von *Cu* beim Schmelzpunkt einen Sprung zeigt. Unterhalb des Schmelzpunktes beträgt sie 4,33 V und springt beim Schmelzpunkt auf 0,6 V, um bei steigender Temperatur wieder anzusteigen. Befände sich bei der *W-Cu-Ba*-Kathode das *Ba* als monomolekulare Schicht auf dem *Cu*, so müßte auch hier ein Sprung feststellbar sein. Da sich aber eine Legierung bildet, ist eine Änderung hier nicht zu erwarten. Die Austrittsarbeit wurde zunächst im Bereich von 1070–1200° K bestimmt. Sie betrug $1{,}05 \pm 0{,}02$ V. Bei noch niedrigeren Temperaturen versagt die pyrometrische Temperaturmessung und eine Temperaturbestimmung mit Hilfe einer Widerstands- oder Heizleistungsmessung wird hier zu ungenau. Im Temperaturintervall 1200–1350° K wurde dasselbe φ gemessen. Um die Austrittsarbeit oberhalb des Schmelzpunktes von *Cu*, also im Temperaturintervall 1360–1500° K zu messen, wurde die Kathode nur für kurze Augenblicke auf die jeweilige Temperatur gebracht. Die während der Messung auftretende Verdampfung wurde dadurch so niedrig gehalten, daß die Emissionswerte reproduzierbar waren. Auch in diesem Bereich wurde dieselbe Austrittsarbeit gemessen. Bei der Legierung trat, wie zu erwarten war, ein Sprung in der Austrittsarbeit also nicht auf.

Die Austrittsarbeit dieser Kathode liegt niedriger als die der *W-Ba*-Kathode mit 1,66 V[2]) und der *W-O-Ba*-Kathode mit 1,1 V[3]) und läßt vermuten, daß die Legierung mit einer einatomaren *Ba*-Schicht bedeckt ist. Da bei der Entaktivierung die Legierung als Ganzes verdampft, ist anzunehmen, daß die *Ba*-Atome der einatomaren Schicht aus der Legierung selbst kommen. Die Richardsonsche Konstante A wurde zu 10^{-4} bis 10^{-5} $\frac{\text{Amp.}}{\text{Grad}^2\,\text{cm}^2}$ bestimmt. Dieser Wert ist im Verhältnis zu dem Wert bei anderen Kathoden ziemlich klein. Der theoretische Wert beträgt 120 $\frac{\text{Amp.}}{\text{Grad}^2\,\text{cm}^2}$, wird jedoch nur bei wenigen reinen Metallen gemessen.

Nachdem die Austrittsarbeiten gemessen waren, wurden die beiden Röhren langsam entaktiviert. Dabei zeigte sich, daß zunächst die Austrittsarbeit nicht größer, sondern die Konstante A kleiner wurde. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit der mikroskopisch festgestellten Inselbildung.

8. Zusammenfassung

Nach vergeblichen Versuchen, die Verdampfung des *Cu* mit und ohne *Ba*-Bedeckung direkt zu messen, wurden verschiedene Entaktivierungskurven aufgenommen. Aus der Diskussion dieser Kurven ergab sich, daß sich eine *Cu-Ba*-Legierung bilden muß. Diese Aufnahme von Entaktivierungskurven ist eine Analysenmethode, um *Cu* auf dem Faden festzustellen, die sehr viel empfindlicher ist als eine Mikroanalyse. Eine photographische Untersuchung der Entaktivierung zeigte dann, daß das *W* in die Legierung nicht eingeht. Die Legierung haftet auf dem *W*-Draht besser als jeder ihrer Bestandteile für sich allein. Zum Schluß wurde die Austrittsarbeit der *W-Cu-Ba*-Kathode zu 1,05 V gemessen. Die Austrittsarbeit wurde in verschiedenen Temperaturintervallen bestimmt und dabei festgestellt, daß ein von Goetz gemessener Sprung in der Austrittsarbeit beim Schmelzpunkt des *Cu* bei der *Cu-Ba*-Legierung erwartungsgemäß nicht auftritt.

Die vorliegende Arbeit ist ausgeführt worden im Institut für angewandte Physik der Hansischen Universität zu Hamburg. Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. G. Möller, bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für manche wertvolle Ratschläge zu aufrichtigem Dank verpflichtet. Gleichzeitig danke ich den Mechanikermeistern F. Bäcker sen. und F. Bäcker jun. für die Hilfe beim Aufbau der Versuchsanordnungen sowie für die Herstellung der Röhrenaufbauten.

Hamburg, Institut für angewandte Physik.

(Eingegangen 20. April 1940)

1) Goetz, Zeitschr. f. Phys. **42**, 329, 1927, und **43**, 531, 1927.
2) Reimann, Thermionic Emission. London 1934.
3) Dushman, Int. Crit. Tabl. **6**, 53, 1930.

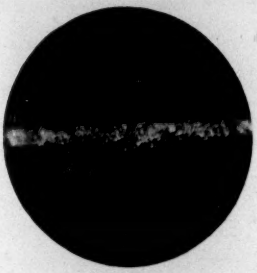


Fig. 7.

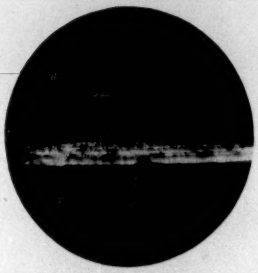


Fig. 8.

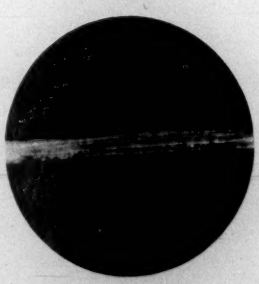


Fig. 9.

Drei Entaktivierungsstadien der *W-Cu-Ba*-Kathode.

Der Stark-Effekt und seine Beziehung zum thermodynamischen und magnetischen Verhalten von Chromalaun bei tiefen Temperaturen

Von Z. W. Ku[1])

§ 1

Die Beobachtungen von Krishnan, Mookherji und Bose [1] zeigen, daß Chromsalze magnetisch sehr schwach anisotrop sind, fast so schwach, als befände sich das Cr^{+++}-Ion im S-Zustand. Bei Entmagnetisierungsversuchen ermittelten Casimir, de Haas und de Klerk [2] an Chromalaun die Entropie; Kürti bestimmte die spezifische Wärme (mitgeteilt von Hebb und Purcell [3]). Es ist daher von Interesse zu untersuchen, wie weit die Ergebnisse dieser Versuche mit unserer derzeitigen Kenntnis von den interatomaren Kräften in Kristallen beschrieben werden können. Dies wird in der folgenden Arbeit versucht. Es gibt schon eine Anzahl theoretischer Arbeiten über das thermodynamische Verhalten paramagnetischer Salze im allgemeinen [4, 5] und des Cr^{+++}-Ions im besonderen [3, 6, 7]. Alle diese Autoren behandelten das Problem gruppentheoretisch, wir wollen hier die wellenmechanische Methode anwenden, die Slater [8] entwickelt hat, und die Condon und Shortley [9] ausgebaut haben. Dieser Weg erfordert viel mehr Rechenarbeit, hat aber den Vorteil, daß die Wellenfunktionen der einzelnen Zustände in jeder Näherung explizite erhalten werden können. Als ungestörtes System nehmen wir dynamisch äquivalente Elektronen in der Näherung des Zentralfeldes unter Berücksichtigung des Ausschlußprinzips.

§ 2

Das Cr^{+++}-Ion besitzt eine abgeschlossene Schale mit drei $3d$-Elektronen. Sein Grundzustand ist spektroskopisch zu $^4F_{3/2}$ bestimmt worden. In Kristallen können jedoch die elektrischen Kräfte so groß sein, daß die LS-Kopplung aufgehoben wird. In solchen Fällen ist es erlaubt, den tiefsten Bahnterm aus ^4F als Grundzustand zu nehmen. Wir setzten mit van Vleck [7] den Ausdruck, der das Kristallpotential in der störenden Hamilton-Funktion darstellt, in der allgemeinen Form an:

$$\left.\begin{aligned} V_{\text{Krist}} &= V_c + V_t\,; \qquad V_c = D\,(x^4+y^4+z^4) - 3r^4/5\,, \\ V_t &= (G + 30\,Hr^2)\,(xy+yz+zx) - 35\,H\,(x^3y+xy^3+x^3z+xz^3+y^3z+yz^3), \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

wo V_c bzw. V_t den kubischen bzw. trigonalen Teil des Kristallpotentials bedeuten. Wir nehmen weiter an, daß das kubische Feld überwiege. Es wird sich gleich zeigen, daß beide Aufspaltungstypen, wie sie aus dem $M_L M_S$- bzw. dem JM-Schema folgen, Kramerssche Dubletts sind, und es daher für unsere Zwecke nichts ausmacht, ob man die Aufspaltung des Grundquartetts $^4F_{3/2}$ in zwei Dubletts $M = \pm 3/2;\ \pm 1/2$ durch den nichtkubischen Anteil des Kristallfeldes betrachtet oder aber die Aufspaltung der Spinmultipletts des nichtentarteten „kubischen" Grundzustandes in zwei doppelte Niveaus $M_S = \pm 3/2,\ M_S = \pm 1/2$ durch das nichtkubische Feld über die Wechselwirkung Spin-Bahnimpuls.

Nach Auffindung der Orthogonalschar der Wellenfunktionen des ^4F-Terms in der $M_L M_S$- und des $^4F_{3/2}$-Terms in der JM-Darstellung kann man mit der üblichen Störungsmethode die Matrixelemente des Kristallpotentials berechnen, die Säkulargleichungen 4. Ordnung lösen, die Matrizen der Hauptachsentransformation finden und endlich Eigenfunktionen erhalten, die Bethes kubischen Gruppen Γ_2' und Γ_5' für $L=3$ und Γ_8' für $J=3/2$ angepaßt sind [10]. (Vgl. Tabelle I.) Suchen wir zuerst die expliziten Ausdrücke für die Dubletts in der $M_L M_S$-Darstellung. Wir führen V_t ein und erhalten Eigenfunktionen für van Vlecks $\Gamma_5' A$, $\Gamma_5' E^+$ und $\Gamma_5' E^-$. (Vgl. Tabelle Ic.) Die Spin-Bahn-Wechselwirkung koppelt alsdann den Grundterm Γ_2 mit den höheren Γ'-Niveaus und spaltet Γ_2 in zwei doppelte Terme [7] auf.

$$\left.\begin{aligned} W_1 \\ W_2 \end{aligned}\right\} = -A^2\left(\frac{9}{h\nu_c} + \frac{6}{h\nu_c + \Delta}\right) \qquad \left.\begin{aligned} W_3 \\ W_4 \end{aligned}\right\} = -A^2\left(\frac{1}{h\nu_c} + \frac{14}{h\nu_c + \Delta}\right) \quad (2)$$

wo $h\nu_c = 10\,d + g + 8\,h^2$), $\Delta = -\frac{3}{2}(g + 8\,h)$ mit folgenden Abkürzungen für d, g und h:

$$d = 486\left(\frac{a}{z}\right)^4 D\,, \qquad g = \frac{81}{2}\left(\frac{a}{z}\right)^2 G\,, \qquad h = \frac{382725}{122}\left(\frac{a}{z}\right)^4 H\,; \quad (3)$$

$$\frac{a}{z} = \frac{\text{Radius der normalen Bohrschen Wasserstoffbahn}}{\text{Wirksame Kernladung}}\,.$$

1) China Foundation Fellow. — 2) Das h bei ν_c ist die Plancksche Konstante und nicht mit dem durch Gleichung (3) definierten h zu verwechseln.

Tabelle I

Matrix von V_{Krist}(a), Matrizen der Hauptachsentransformation (b, c, d).

M_L \ M'_L	3	2	1	0	−1	−2	−3
3	$3d$	a	b	$-c$	$\sqrt{15}\,d$	0	0
2		$-7d$	j	e	$-f$	$5d$	0
1			d	k	l	f	$\sqrt{15}\,d$
0				$6d$	$-k$	e	c
−1					d	$-j$	$-b$
−2						$-7d$	$-a$
−3							$3d$

(a)

$a=(l-i)(g-6h)/\sqrt{6}$ $\quad c=(l+i)\,21\,h/\sqrt{5}$ $\quad e=-i\,2(g-6h)/\sqrt{30}$ $\quad k=(l-i)(g+15h)/\sqrt{75}$

$b=-i(g+36h)/\sqrt{15}$ $\quad j=(l-i)(g+8h)/\sqrt{10}$ $\quad f=(l+i)\,14\,h/\sqrt{10}$ $\quad l=-i\,2(g-20h)/5$

k	2	5	1	M_L
$\frac{1}{\sqrt{2}}$	1	0	1	2
	0	$\sqrt{2}$	0	0
	1	0	−1	−2
	$-2d$	$6d$	$-12d$	

k	6	3	4	7	M_L
1	$\sqrt{5}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{5}$	3
4	$\sqrt{3}$	$\sqrt{5}$	$-\sqrt{5}$	$-\sqrt{3}$	1
	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{5}$	$-\sqrt{5}$	$-\sqrt{3}$	−1
	$\sqrt{5}$	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{3}$	$-\sqrt{5}$	−3
	$6d$	$-2d$	$-2d$	$6d$	

(b)

	k			
$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{i}{2}(\sqrt{3}-1)$	$-\frac{i}{2}(\sqrt{3}+1)$	1	2
	$-\frac{i}{2}(\sqrt{3}+1)$	$\frac{i}{2}(\sqrt{3}-1)$	1	3
	1	1	$-i$	4
	$-\frac{1}{2}E$	$-\frac{1}{2}E$	E	

$E=g+8h$

(c)

				M
$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$-\frac{1-i}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{3}{2}$
$\frac{1+i}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{1}{2}$
$\frac{i}{\sqrt{6}}$	$-\frac{1+i}{\sqrt{6}}$	0	$-\frac{i}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{2}$
0	$\frac{i}{\sqrt{2}}$	$-\frac{i}{\sqrt{6}}$	$\frac{1-i}{\sqrt{6}}$	$-\frac{3}{2}$
$\sqrt{3}\,g'$	$\sqrt{3}\,g'$	$-\sqrt{3}\,g'$	$-\sqrt{3}\,g'$	

(d)

Da $\Delta/h\nu_c$ klein ist, folgt

$$\delta' = W_3 - W_1 = 8A^2 \cdot \frac{\Delta}{(h\nu_c)^2}.$$

Die Frage, ob der Term $M_S = \pm 3/2$ oder $\pm 1/2$ tiefer liegt, hängt vom Vorzeichen von Δ ab, welches seinerseits von $g+8h$ abhängig ist. Van Vleck nimmt Δ als positiv an; das bedeutet für vorliegende Rechnung ein negatives $(g+8h)$. Ein Blick auf Gleichung (3) zeigt dann, daß die Konstanten im Kristallpotential G und H nicht beide positiv sein können.

Als nächstes führen wir den Zeeman-Term $\beta H_0 (M_L + 2M_S)$ mit $\beta = eh/4\pi mc$ ein und legen das Magnetfeld H_0 längs einer der Koordinatenachsen x, y, z, ohne an Allgemeinheit der Betrachtung etwas einzubüßen. Wir erhalten die Zeeman-Komponenten 1. Ordnung (vgl. Tabelle II b)

$$\left.\begin{matrix} W_1 \\ W_4 \end{matrix}\right\} = 5(2\alpha+\xi) \pm \left[\eta^2 + \left(\frac{5}{4} + \left(1 + \frac{3\eta^2}{H''^2}\right)^{1/2}\right) H''^2\right]^{1/2}$$

$$\left.\begin{matrix} W_2 \\ W_3 \end{matrix}\right\} = 5(2\alpha+\xi) \pm \left[\eta^2 + \left(\frac{5}{4} - \left(1 + \frac{3\eta^2}{H''^2}\right)^{1/2}\right) H''^2\right]^{1/2} \qquad (4)$$

mit den Abkürzungen

$$\alpha = -\frac{A^2}{h\nu_e + \Delta}, \qquad \xi = -\frac{A^2}{h\nu_e}, \qquad \eta_l = 4(\alpha - \xi) = A^2 \cdot \frac{4\Delta}{(h\nu_e)^2}, \qquad H'' = 2\beta H_0.$$

Tabelle IIa

Komponentenmatrizen des Vektors des magn. Moments μ, bezogen auf Γ_8

$$\mu_x = \frac{1}{6}\beta g \left\| \begin{matrix} -5 & -(1-i) & -\sqrt{3} & \sqrt{3}(1+2i) \\ -(1+i) & 5 & \sqrt{3}(1-2i) & \sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & \sqrt{3}(1+2i) & 3 & -3(1-i) \\ \sqrt{3}(1-2i) & \sqrt{3} & -3(1+i) & -3 \end{matrix} \right\| \begin{matrix} \delta \\ \delta \\ o \\ o \end{matrix}$$

$$\mu_y = \frac{1}{6}\beta g \left\| \begin{matrix} -5 & -(1-i) & i\sqrt{3} & \sqrt{3}(1-2i) \\ -(1+i) & 5 & \sqrt{3}(1+2i) & i\sqrt{3} \\ -i\sqrt{3} & \sqrt{3}(1-2i) & 3 & 3(1-i) \\ \sqrt{3}(1+2i) & -i\sqrt{3} & 3(1+i) & -3 \end{matrix} \right\| \begin{matrix} \delta \\ \delta \\ o \\ o \end{matrix}$$

$$\mu_z = \frac{1}{6}\beta g \left\| \begin{matrix} -5 & -(1-i) & \sqrt{3}(1-i) & -2\sqrt{3} \\ -(1+i) & 5 & -2\sqrt{3} & -\sqrt{3}(1+i) \\ \sqrt{3}(1+i) & -2\sqrt{3} & -3 & 3(1+i) \\ -2\sqrt{3} & -\sqrt{3}(1-i) & 3(1+i) & -3 \end{matrix} \right\| \begin{matrix} \delta \\ \delta \\ o \\ o \end{matrix}$$

Tabelle IIb

Komponentenmatrizen des Vektors des magnetischen Moments μ, bezogen auf Γ_2

$$\mu_x = \beta \left\| \begin{matrix} \frac{1}{3} & \frac{1}{3}(5+i) & \frac{1}{\sqrt{3}}(1+2i) & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{3}(5-i) & -\frac{1}{3} & \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}}(1-2i) \\ \frac{1}{\sqrt{3}}(1-2i) & \frac{1}{\sqrt{3}} & -1 & (1+i) \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}}(1+2i) & (1-i) & 1 \end{matrix} \right\| \begin{matrix} \delta' \\ \delta' \\ o \\ o \end{matrix}$$

$$\mu_y = \beta \left\| \begin{matrix} \frac{1}{3} & -\frac{1}{3}(1+5i) & -\frac{1}{\sqrt{3}}(2+i) & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ -\frac{1}{3}(1-5i) & -\frac{1}{3} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}}(2-i) \\ -\frac{1}{\sqrt{3}}(2-i) & \frac{1}{\sqrt{3}} & -1 & (1+i) \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}}(2+i) & (1-i) & 1 \end{matrix} \right\| \begin{matrix} \delta' \\ \delta' \\ o \\ o \end{matrix}$$

$$\mu_z = \beta \left\| \begin{matrix} -\frac{5}{3} & -\frac{1}{3}(1-i) & \frac{1}{\sqrt{3}}(1-i) & -\frac{2}{\sqrt{3}} \\ -\frac{1}{3}(1+i) & \frac{5}{3} & -\frac{2}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}}(1+i) \\ \frac{1}{\sqrt{3}}(1+i) & -\frac{2}{\sqrt{3}} & -1 & (1+i) \\ -\frac{2}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{3}}(1-i) & (1-i) & 1 \end{matrix} \right\| \begin{matrix} \delta' \\ \delta' \\ o \\ o \end{matrix}$$

Nach Bethe[10] wird für $J = 3/2$ das vierfache Niveau durch ein rein kubisches Feld nicht aufgespalten. Wir finden, daß in erster Näherung auch der nichtkubische Anteil H von V_t den Grundterm nicht aufspaltet, wohl aber spaltet der Anteil G das Quartett auf, und zwar in ein Termpaar mit Eigenfunktionen $\pm\sqrt{3}\,g'$, wo g' für (84/3/525) g steht; g ist durch Gleichung (3) definiert (vgl. Tabelle Id). Die Entartung wird durch den Zeeman-Term $\beta H_0 (L + 2S)$ vollkommen aufgehoben. Wir finden also folgende Zeeman-Komponenten (vgl. Tabelle IIa):

$$\left.\begin{matrix} W_1 \\ W_4 \end{matrix}\right\} = \pm\left[3g'^2 + \left(\frac{5}{4} + \left(\frac{1 + 9g'^2}{H'^2}\right)^{1/2}\right)H'^2\right]^{1/2}$$
$$\left.\begin{matrix} W_2 \\ W_3 \end{matrix}\right\} = \pm\left[3g'^2 + \left(\frac{5}{4} - \left(\frac{1 + 9g'^2}{H'^2}\right)^{1/2}\right)H'^2\right]^{1/2} \quad (5)$$

mit $H' = \beta g H_0$[1]).

Es ist bemerkenswert, daß Gleichung (4) und (5) äquivalent gemacht werden können, wenn man z. B. 5 $(2\alpha + \xi) = 0$ setzt und $\sqrt{3}\,g'$ und H' für η bzw. H'' einführt. Wir müssen ferner beachten, daß Kalium-Chromalaun magnetisch isotrop ist. Das ist charakteristisch für die Kristallsymmetrie nach Gleichung (1), bei der die Hauptachsen der beiden Symmetrietypen alle zusammenfallen. Im allgemeinen bilden die Hauptachsen jeweils Winkel miteinander, die von der Temperatur abhängen [11]. Da aber, wie schon erwähnt, die Cr^{+++} enthaltenden Salze nur schwach anisotrop sind, kann jede etwa vorhandene, auf Temperaturänderungen beruhende Unsymmetrie nur gering sein.

§ 3

Die Volumensuszeptibilität folgt aus der Beziehung

$$\chi = \frac{N}{H_0}\,\frac{\sum_i -\frac{\delta W}{\delta H_0}\, e^{-\frac{W_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{W_i}{kT}}},$$

wo N die Zahl der Ionen pro Volumeinheit ist. Aus Gleichung (5) gewinnt man leicht

$$\chi_0 = \frac{Ng^2\beta^2}{2kT}\,\frac{\left(\frac{5}{2} + w^{\frac{1}{2}} + w^{-\frac{1}{2}}\right)\frac{\mathfrak{Sin}\,u}{u} + \left(\frac{5}{2} - w^{\frac{1}{2}} - w^{-\frac{1}{2}}\right)\frac{\mathfrak{Sin}\,v}{v}}{\mathfrak{Cof}\,u + \mathfrak{Cof}\,v}, \quad (6)$$

wo

$$w = 1 + 9\left(\frac{g'}{H'}\right)^2$$
$$u = \frac{H'}{kT}\left(\frac{11}{12} + \frac{w}{3} + w^{\frac{1}{2}}\right)^{1/2}$$
$$v = \frac{H'}{kT}\left(\frac{11}{12} + \frac{w}{3} - w^{\frac{1}{2}}\right)^{1/2}.$$

Gleichung (6) gilt allgemein und exakt für alle Feldstärken. Sie vereinfacht sich zur Brillouin-Funktion für ein einzelnes Ion [Gleichung (6')], wenn kein Kristallfeld vorhanden ist:

$$\frac{\chi_{00} H_0}{g\beta} = \frac{1}{2}(4\,\mathfrak{Ctg}\,4z - \mathfrak{Ctg}\,z), \quad z = \frac{\beta g H_0}{2kT}. \quad (6')$$

Zur Erleichterung der Rechnung betrachten wir zwei Spezialfälle:

a) $2J\beta g H_0 \ll \delta$

Die Starkaufspaltung sei groß gegen den Abstand der äußersten Zeeman-Komponenten. Bei Vernachlässigung von Gliedern 3. und höheren Grades in H'/g' können wir schreiben:

$$\left.\begin{matrix} W_1 \\ W_2 \end{matrix}\right\} = \sqrt{3}\,g'\left[1 \pm \frac{1}{2}\frac{H'}{g'} + \frac{1}{12}\left(\frac{H'}{g'}\right)^2\right]$$
$$\left.\begin{matrix} W_3 \\ W_4 \end{matrix}\right\} = -\sqrt{3}\,g'\left[1 \mp \frac{1}{2}\frac{H'}{g'} + \frac{1}{12}\left(\frac{H'}{g'}\right)^2\right]. \quad (7)$$

In üblicher Weise lassen wir Sättigungserscheinungen außer acht. Dann folgt aus Gleichung (7)

$$\chi_0 = \frac{Ng^2\beta^2}{kT}\left[\frac{3}{4} + \frac{kT}{\delta}\,\mathfrak{Tang}\left(\frac{\delta}{2kT}\right)\right], \quad (8)$$

wenn wir die Energie vom unteren Starkniveau aus messen und die Gesamtaufspaltung $2\sqrt{3}\,g' = \delta$ setzen. Für kleine $\delta/2kT$ [Gleichung (8)] können wir schreiben:

$$\chi_0 = \frac{5}{4}\,\frac{N\beta^2 g^2}{kT}\left[1 - \frac{1}{30}\left(\frac{\delta}{kT}\right)^2\right]. \quad (8')$$

b) $2J\beta g H \gg \delta$

Die Starkaufspaltung sei nunmehr klein im Vergleich zu den Zeeman-Abständen. Bei Vernachlässigung von Gliedern 3. und höheren Grades in g'/H' folgt aus Gleichung (5)

$$\left.\begin{matrix} W_1 \\ W_4 \end{matrix}\right\} = \pm\frac{3}{2}H'\left[1 + \frac{5}{3}\left(\frac{g'}{H'}\right)^2\right]$$
$$\left.\begin{matrix} W_2 \\ W_3 \end{matrix}\right\} = \pm\frac{1}{2}H'\left[1 - 3\left(\frac{g'}{H'}\right)^2\right]. \quad (9)$$

1) g steht von hier ab als Proportionalitätsfaktor im Zeemanterm und ist nicht mit dem in Gleichung (3) definierten g zu verwechseln.

Setzt man $x = W_1/kT$, $y = W_2/kT$, so folgt

$$\chi_0 = \frac{N\beta^2 g^2}{H'} \mathfrak{Tang}\, x \; \frac{\frac{3}{2} - \frac{15}{8}\left(\frac{\delta}{2JH'}\right)^2 + \left(\frac{1}{2} + \frac{9}{8}\left(\frac{\delta}{2JH'}\right)^2 \frac{\mathfrak{Sin}\, y}{\mathfrak{Sin}\, x}\right)}{1 + \frac{\mathfrak{Cof}\, y}{\mathfrak{Cof}\, x}}. \qquad (10)$$

Gleichung (10) gilt allgemein für starke Felder; vernachlässigt man jedoch Sättigungserscheinungen, so ergibt sich leicht

$$\chi_0 = \frac{5}{4}\frac{N\beta^2 g^2}{kT}\left[1 + \frac{1}{8}\left(\frac{\delta}{kT}\right)^2\right]. \qquad (11)$$

Wegen $\delta \ll kT$ in Gleichung (8′) und (11) wird es verständlich, warum der beobachtete Wert der Suszeptibilität von Chromalaun sich mit einem „Nur-Spin-Wert" auch bei den tiefsten Heliumtemperaturen verträgt [7]. Wir sehen aus Gleichung (8′) und (11), daß die Suszeptibilität sich mit der Temperatur in Fall a) und Fall b) in entgegengesetzter Richtung ändert. Es ist jedoch dabei zu beachten, daß in einem Gebiet, wo der Term δ/kT merklich von Null verschieden wird, der aus der magnetischen Wechselwirkung der paramagnetischen Ionen bei sinkender Temperatur folgende Zuwachs der Suszeptibilität den durch Gleichung (8′) geforderten Abfall überkompensiert. Demnach sollte man in beiden Fällen bei hinreichend tiefer Temperatur einen Zuwachs der Suszeptibilität bei abnehmenden Temperaturen erwarten. Eine andere Schwierigkeit bei der Prüfung von Gleichung (8′) und (11) kommt vielleicht daher, daß sowohl δ als g sich mit der Temperatur ändern.

Da sich Gleichung (4) und (5) entsprechen, bleiben die Gleichungen (6) bis (11) für Γ_2 gültig, wenn man die bereits in § 2 gegebenen Substitutionen einführt.

§ 4

Wir wollen jetzt noch mit Hilfe der van Vleckschen Theorie der Dipol-Dipol-Kopplung [4] explizite Formeln für Entropie und spezifische Wärme für den Fall, daß kein äußeres Feld vorhanden ist, ableiten und die berechneten Werte mit der Erfahrung vergleichen. Mit den Bezeichnungen von Hebb und Purcell [3] erhalten wir mit Hilfe von Tabelle IIa

$$\Omega = 1{,}2 \cdot 4 \cdot Z^{-2}\left(\frac{1}{5} + \frac{252}{225}\cdot\frac{kT}{\delta} + \frac{98}{225}e^{-\frac{\delta}{kT}} + \frac{629}{2025} - \frac{252}{225}\frac{kT}{\delta}e^{-\frac{2\delta}{kT}}\right) \qquad (12)$$

angepaßt für die Aufspaltung von Γ_2. Man kann natürlich einen entsprechenden Ausdruck für Ω, der der Aufspaltung von Γ_2 angepaßt ist, mittels Tabelle IIa erhalten; doch wir wollen das hier nicht im einzelnen aufschreiben. Die Entropie und die spezifische Wärme pro Grammion sind gegeben durch

$$\frac{R}{S} = \frac{d(T\ln Z)}{dT} + R\tau^2\frac{d}{dT}\left(\frac{\Omega}{T}\right)$$

$$\frac{C_v}{R} = \frac{d}{dT}T^2\frac{d}{dT}\ln Z + Q\tau^2 T\frac{d^2}{dT^2}\left(\frac{\Omega}{T}\right),$$

wo

$$Z = 2\left(1 + e^{-\frac{\delta}{kT}}\right),$$

$$\tau = g^2\beta^2 N J(J+1),$$

$$Q = 14{,}4.$$

Casimir, de Haas und de Klerk hatten aus ihren Entropiemessungen unter Zugrundelegung der Rechnungen von Hebb und Purcell ein δ von 0,27° K ermittelt. Unsere Rechnungen führen mit dem gleichen δ zur selben Übereinstimmung. Im Bereich unterhalb von 0,07° K treten Abweichungen auf, die wohl, worauf Casimir hingewiesen hat, durch die ungenügende Erfassung der magnetischen Wechselwirkung bedingt sind.

Die Messungen von Kürti hingegen ergeben ein Maximum der spezifischen Wärme bei etwa 0,08° (T^* gemessen, von Hebb und Purcell in ° K umkorrigiert!), während man mit einem δ von 0,27° K dieses bei 0,11° K erwarten sollte. Hebb und Purcell fanden, daß ein δ von 0,20° K die Beobachtungen gut wiedergibt.

Es besteht also zwischen beiden Experimenten ein Widerspruch. Dieser mag einesteils dadurch bedingt sein, daß gerade in der Gegend um 0,07° K der Zusammenhang zwischen T^* und T unsicher ist, worauf schon Casimir hinwies, und andererseits sollte man bedenken, daß die chemische und physikalische Reinheit der Substanzen nach den Erfahrungen am *Fe*-Alaun einen erheblichen Einfluß auf die δ-Werte haben kann.

Es ist wohl angebracht, eine genaue Diskussion zu verschieben, bis Versuche an eindeutig definiertem Material und mit thermodynamisch bestimmter Temperatur vorliegen. Immerhin kann wohl aus der Tatsache, daß Hebb und Purcell durch passende Wahl von δ Übereinstimmung zwischen Versuch und Theorie erreichen konnten, geschlossen werden, daß die näherungsweise Behandlung der magnetischen Wechselwirkung, jedenfalls für Temperaturen oberhalb 0,07° K, erlaubt ist.

Ich möchte Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. P. Debye für den Hinweis auf dies Problem, seine anregende Anteilnahme und die im Max-Planck-Institut gewährte Gastfreundschaft danken. Dank schulde ich ferner Herrn Dr. C. F. v. Weizsäcker für wertvolle Bemerkungen und Diskussionen.

Literaturverzeichnis

1) K. S. Krishnan, A. Mookherji und A. Bose, Roy. Soc. Phil. Trans. (A) **238**, 125, 1939.
2) H. B. G. Casimir, W. J. de Haas und D. de Klerk, Physica **6**, 365, 1939.
3) M. H. Hebb und E. M. Purcell, J. Chem. Phys. **5**, 338, 1937.
4) J. H. van Vleck, J. Chem. Phys. **5**, 320, 1937.
5) P. Debye, Ann. d. Phys. **32**, 85, 1938.
6) R. Schlapp und W. G. Penney, Phys. Rev. **42**, 666, 1932.
7) J. H. van Vleck, J. Chem. Phys. **7**, 61, 1939.
8) J. C. Slater, Phys. Rev. **34**, 1293, 1929.
9) E. U. Condon und G. H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra, Kap. III and IV.
10) H. A. Bethe, Ann. d. Phys. **3**, 133, 1929.
11) Sieße z. B. O. M. Jordahl, Phys. Rev. **45**, 87, 1934.

Berlin, Max-Planck-Institut, 27. November 1939.

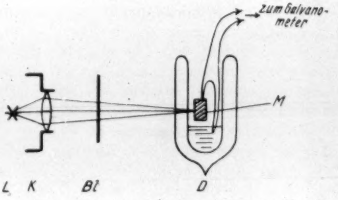
(Eingegangen 2. Januar 1940)

Eine einfache Methode zur Demonstration der Abnahme der spezifischen Wärme fester Körper bei tiefen Temperaturen

Von F. H. Müller

Bei der Behandlung der spezifischen Wärme in der Experimentalphysik mag es wünschenswert erscheinen, auch den durch die Quantentheorie verlangten Abfall bei tieferen Temperaturen (P. Debye[1])) demonstrieren zu können. Dazu sei im folgenden eine einfache Versuchsanordnung, die mit Einstrahlung einer bestimmten Wärmemenge arbeitet, beschrieben. Sie gibt gut beobachtbare und auch ziemlich weitgehend quantitativ deutbare Effekte.

Ein kleines Nickelscheibchen (5 mm dick, 15 mm Durchmesser) trägt die eine Lötstelle eines Thermoelementes, für das Kupfer-Konstantan gewählt wurde. Die andere hängt daneben frei etwas unter die Scheibe herab. Das Nickelstück selbst hängt — etwa an der Zuführung des Thermoelementes — in einem leeren unverspiegelten Dewargefäß derart, daß es sich im Brennpunkt des durch einen Kondensor gesammelten Lichtes einer Bogenlampe befindet (Figur). Mißt man ohne Anstrahlung mit einem Stromzeiger



Versuchsanordnung. L = Bogenlampe, K = Kondensor, Bl = wegziehbare Blende, D = Dewargefäß, M = untersuchte Metallprobe.

ausreichender Empfindlichkeit — es diente hierzu ein Türmcheninstrument von Hartmann & Braun mit projizierter Skala — zunächst keine Temperaturdifferenz zwischen den beiden Lötstellen des Thermoelementes, so zeigt sich ein Temperaturanstieg, sobald die Bogenlampe eingeschaltet wird; denn diese bestrahlt ja nur die Scheibe. Dieser Anstieg hängt natürlich von der eingestrahlten Wärmemenge und der Größe der Scheibe ab. Er ist ferner umgekehrt proportional zur spezifischen Wärme des Materials und verläuft in erster Näherung linear mit der Zeit.

Die Größe des zeitlichen Temperaturanstiegs ist also bei sonst gleichen Umständen ein relatives Maß für die spezifische Wärme. Kühlt man nun die Scheibe mitsamt beiden Lötstellen auf die Temperatur der flüssigen Luft ab und hebt sie dann aus dem Bad so weit heraus, daß nur die zweite Lötstelle in der flüssigen Luft verbleibt, so läßt sich bei neuerlicher Wärmeeinstrahlung eine andere Temperaturanstiegsgeschwindigkeit ermitteln. Da die pro Zeiteinheit zugeführte Wärmemenge die gleiche wie im ersten Falle ist — alle Verhältnisse, vor allem auch die Größen der absorbierenden Zwischenmedien, die Dewargefäßwände usw., sind dieselben geblieben —, ergibt der Vergleich beider Temperaturanstiegsgeschwindigkeiten ein Maß für die Änderung der spezifischen Wärme.

1) P. Debye, Ann. d. Phys. (4) **39**, 489, 1912, und Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität; Leipzig und Berlin, Teubner, 1914.

Bei der Durchführung des Versuches ist natürlich noch die Eichkurve des Kupfer-Konstantanelementes zu berücksichtigen. Eine Temperaturdifferenz von 10° liefert bei Zimmertemperatur 0,37 mV Thermospannung, bei −185° C dagegen nur 0,13 mV. Es ist also bei Zimmertemperatur ein Ausschlag von 10 Skalenteilen mit einem Ausschlag von 3,5 Skalenteilen bei −185° C gleichzusetzen. Ferner zeigte sich, daß nach Herausheben der Scheibe aus dem flüssigen Luftbad sich schon ein gewisser Temperaturanstieg infolge der allseitigen Einstrahlung bzw. der Wärmeleitung einstellt. Dieser wird gemessen und von dem bei Einstrahlung gemessenen Temperaturanstieg abgezogen.

Für die Nickelprobe sowie für eine Blei- und eine Kupferprobe wurden folgende Daten gemessen:

	Maße der Scheibe	Zeit (in sec) für 50 Skt. Ausschlag bei 20° C	bei −185° C[1])
Ni	6 g	18,0	24 (8)
Cu	6 g	12,3	18,5 (6)
Pb	23 g	12,6	23 (8)
Pb umger. auf 6 g		3,2	6 (2)

Die letzte Kolonne (eingeklammerte Zahlen) sind die Zeiten, die gemessen würden, wenn das Thermoelement bei tiefer Temperatur dieselbe Empfindlichkeit wie bei Zimmertemperatur hätte. Da sich ja die Temperaturanstiegsgeschwindigkeiten wie die dazugehörigen spezifischen Wärmen verhalten, so ergibt sich beispielsweise für Nickel die Tatsache, daß die spezifische Wärme bei der tiefen Temperatur nur den 0,45. Teil des Wertes bei Zimmertemperatur hat. Diese Zahl wird gewonnen als Quotient aus der letzten und der dritten Kolonne der Tabelle. Für die Blei- bzw. Kupferprobe sind die so ermittelten Zahlen 0,62 und 0,50. Exakte Bestimmungen ergeben die Verhältnisse 0,44, 0,88 und 0,55. Die Übereinstimmung erscheint in Anbetracht der einfachen Art der Feststellung gut. Sie ließe sich leicht, durch größere Proben und ein weniger träges Galvanometer weiter verbessern.

Natürlich ist die Methode in vorliegender Form auf relative Messungen beschränkt, gestattet jedoch auch, bei bekannten Scheibengewichten die verschiedenen Materialien für gleiche Temperaturen miteinander zu vergleichen. Die Zahlen der Kolonne 3 (Blei umgerechnet auf 6 g) ergeben die relativen Verhältnisse der spezifischen Wärmen für Zimmertemperatur. Für die gewählten Beispiele Kupfer, Nickel und Blei wurden für das Verhältnis der spezifischen Wärme statt 1 zu 1,16 : 0,34 die Zahlen 1 : 1,40 : 0,26 erhalten.

1) Temperaturanstieg ohne Bestrahlung ist berücksichtigt. Die Scheibchen waren geschwärzt.

Für die zum Aufbau dieses Versuches gegebene Anregung danke ich Herrn Prof. Dr. Hoffmann herzlich.

Leipzig, den 4. April 1940. Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 22. April 1940)

Lichtelektrische Spannungskompensation

Von Fritz Ender

Zusammenfassung: Das Schaltschema einer von P. Wulff beschriebenen[1]) Anordnung zur Spannungsmessung auf lichtelektrischer Grundlage wird nachgeprüft. Es ergibt sich, daß die Schaltung, die einen nennenswerten apparativen Aufwand erfordert, nicht soviel leistet wie ein Millivoltmeter.

Den Vorteil der einfacheren Handhabung, den eine Messung nach der Ausschlagsmethode gegenüber einer Messung nach der Nullmethode besitzt, sucht man heute mehr und mehr mit der hohen Meßgenauigkeit einer Nullmethode zu verbinden. Hierzu muß im wesentlichen nur die ursprüngliche Ausschlagsmethode zu einer Anordnung mit selbsttätiger Abgleichung ausgestattet werden.

Auf diesem Weg ist die Anwendung eines lichtelektrischen Elementes ein ebenso naheliegendes wie anscheinend einfaches Hilfsmittel. Bei näherem Zusehen schwindet allerdings der Schein der Einfachheit beträchtlich. Grundsätzliche Schwierigkeiten, die mit dem Einbau einer Photozelle in einen Meßkreis vorhanden sind, sollen im folgenden an einem praktischen Beispiel geklärt werden. Damit gewinnen diese Zeilen vielleicht mehr allgemeines Interesse, als ihnen aus der einfachen Tatsache zukäme, daß die Leistungsfähigkeit einer von P. Wulff veröffentlichten[1]) und von mehreren Autoren schon zitierten[2]) lichtelektrischen Schaltung umgrenzt werden soll.

1. Die Genauigkeit einer Spannungsmessung mit der Wulffschen Kompensationsschaltung

Die Genauigkeit einer Spannungsmessung wird bekanntlich durch die Beziehung wieder-

1) P. Wulff, Physik. Zeitschr. **37**, 269, 1936.
2) F. Tödt, Chem. Fabrik **10**, 121, 1937; R. Klockmann, Zeitschr. f. anal. Chem. **111**, 18, 1937; **112**, 187, 1938.

gegeben, die zwischen der zu messenden Potentialdifferenz und dem am Spannungsanzeiger ablesbaren Ausschlag besteht. Um diesen Zusammenhang für die Wulffsche Kompensationsschaltung zu ermitteln, sei zuerst das grundsätzliche Schaltschema[1]) der angegebenen Anordnung herausgestellt und eine systematische Bezeichnung der darin enthaltenen elektrischen Größen eingeführt. Es sei:

E_p = die EMK der Photozelle,
E_u = die EMK der unbekannten Spannungsquelle,
R_d = der Widerstand des Drehspulengalvanometers,
R_m = der Widerstand des Millivoltmeters,
R_p = der Widerstand der Photozelle,
R_u = der Widerstand der unbekannten EMK,
i_m = die Stromstärke im Millivoltmeter,
i_p = die Stromstärke in der Photozelle,
i_u = die Stromstärke in der unbekannten EMK.

Wir kommen damit zu nebenstehender Figur und lesen aus dieser ab:

$$E_u - E_p + R_p i_p - i_u(R_d + R_u) = 0\,; \qquad \text{(I)}$$

$$E_p - R_m i_m - R_p i_p = 0\,; \qquad \text{(II)}$$

$$i_p + i_u - i_m = 0\,. \qquad \text{(III)}$$

Rein qualitativ ist zunächst ersichtlich, daß die Genauigkeit der Wulffschen Spannungskompensation begrenzt ist durch die Genauigkeit des eingebauten, zur Spannungsanzeige benutzten Millivoltmeters. Die absolute Genauigkeit des Meßinstruments wird in dieser Schaltung praktisch jedoch nicht erreicht.

Den quantitativen Zusammenhang zwischen der zu messenden Potentialdifferenz E_u und der am Voltmeter wirksamen Spannung $i_m R_m$ erhalten wir durch Addition von Gleichung (I) und (II). Es ist:

$$E_u = i_m R_m + i_u(R_d + R_u)\,. \qquad \text{(IV)}$$

Man sieht, die Schaltung liefert eine exakte Spannungsmessung nur dann, wenn $i_u = 0$ ist. Dies ist, wie die folgenden Überlegungen zeigen, jedoch nur für einen einzigen, ganz bestimmten Wert von E_u der Fall[1]). Es muß deshalb, soll für einen beliebig vorgegebenen Wert von E_u die Genauigkeit der Messung ermittelt werden, die Beziehung zwischen i_u und E_u explizit bekannt sein; ihre Ableitung wird in dem Abschnitt über den Strombedarf der Kompensationsschaltung gegeben.

In der allgemeinen Angabe, i_u ist sehr klein, liegt, wie Gleichung (IV) zeigt, noch keine Charakterisierung der Meßgenauigkeit. Denn wenn z. B. ein i_u-Wert von 10^{-5} Ampere als sehr klein angesehen würde, so gäbe dies bei $R_d + R_u = 1000$ Ohm und $E_u = 100$ Millivolt

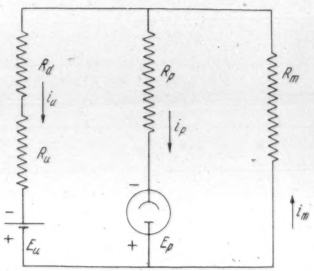


Fig. 1. Schaltschema der lichtelektrischen Spannungskompensation nach P. Wulff.

(in dieser Größenordnung liegen die mit der Wulffschen Schaltung erfaßbaren Spannungen) bereits einen Meßfehler von 10 Proz.[2]).

In der zitierten Arbeit findet sich bereits eine Genauigkeitsbetrachtung, die implizit ebenfalls die Beziehung zwischen i_u und E_u enthält. Bei der Ableitung der Formeln ist jedoch nicht berücksichtigt, daß zwischen i_u und i_p sowohl eine optische wie auch eine elektrische Verknüpfung besteht. Statt dieser zweifachen wechselseitigen Abhängigkeit Rechnung zu tragen, wird am angegebenen Ort $i_p = C \cdot i_u$ gesetzt. Durch Vereinigung dieses Ausdrucks mit einem

1) Die Auffassung einer Photozelle im Ersatzschaltbild als eine EMK mit dahintergeschaltetem Innenwiderstand ist zwar nicht vollkommen exakt, doch stimmen die mit Hilfe dieser Darstellung aus Photo-EMK und innerem Widerstand berechenbaren Klemmenspannungen einer Photozelle mit den tatsächlich gemessenen Spannungen recht gut überein. Die Abweichungen betragen, je nach Strombelastung der Zellen, etwa 1–5 Proz. — Der schriftlich von Herrn Dr. Wulff vorgebrachte Einwand, es sei hier übersehen worden, daß die Photospannung keine feste Größe ist, beruht wohl auf ungenügender Unterscheidung zwischen Photo-EMK und Photoklemmenspannung.

1) Vorausgesetzt natürlich, daß die in Gleichung (XII) enthaltenen Apparaturkonstanten zwischendurch nicht willkürlich geändert werden.

2) Bis zu einem gewissen Grade ließe sich der Anzeigefehler des Millivoltmeters dadurch beheben, daß wir es mit einer Eichung versehen, bei der die Abweichungen vom Sollwert schon berücksichtigt sind. Solche Eichungen müßten allerdings für jede neue Nullage der Blende bzw. des an ihrer Stelle benutzten Spiegels ausgeführt werden. Abgesehen davon, daß die so gewonnenen Eichskalen nicht linear sind, müßten größere Änderungen von R_u immer noch eigens berücksichtigt werden.

unseren Gleichungen (I), (II) und (III) ähnlichen Ansatz entsteht die Gleichung (4) jener Arbeit:

$$E = E_p \cdot \left(1 + \frac{W_E + W_D}{W_V (1 + C)}\right), \qquad (4)$$

die mit unserer Indizierung abgeleitet lauten würde:

$$E_u = i_m R_m \cdot \left(1 + \frac{R_u + R_d}{R_m (1 + C)}\right). \qquad (4a)$$

Die ablesbare Spannung liegt demnach unter sonst gleichen Bedingungen um so näher der gesuchten, je größer die Stromverhältniszahl C ist.

Für eine Genauigkeitsbewertung ist C allerdings ein sehr ungeeignetes Maß; denn die unten gegebenen Ableitungen zeigen, daß C sämtliche Werte zwischen Null und plus Unendlich annehmen kann. Und zwar geschieht dies nicht erst unter extremen Bedingungen; es genügt schon eine Änderung von E_u um etwa 0,1 Volt, um C den ganzen angegebenen Bereich durchlaufen zu lassen[2]). Die Formeln (4) und (4a) erscheinen deshalb nur dann sinnvoll, wenn der Verlauf von C in Abhängigkeit von der zu messenden Potentialdifferenz E_u bekannt ist.

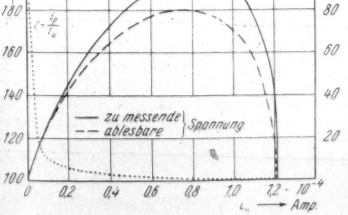


Fig. 2. Strombedarf und Meßgenauigkeit der Kompensationsschaltung in Abhängigkeit von der zu messenden Spannung.

Neben einer expliziten Darstellung der Abweichung zwischen der zu messenden und der angezeigten Spannung — auf Grund der Beziehung zwischen i_u und E_u gemäß Gleichung (IV) — wurde deshalb eine numerische Berechnung der C-Werte in Abhängigkeit von E_u an Hand der unten gegebenen Gleichungen durchgeführt und für den Fall einer Spiegelruhelage $\beta = 57°$ in Fig. 2 aufgetragen. Es zeigt sich, daß die C-Werte mit wachsendem E_u äußerst schnell von $+\infty$ (d. h. $i_u = 0$) auf etwa + 20 abfallen, von dort an noch verhältnismäßig rasch bis + 6 abnehmen, um dann allmählich gegen Null zu gehen.

Da das Verhältnis R_m/R_d (vgl. P. Wulff, l. c.) praktisch kaum größer als + 10 genommen werden dürfte, muß nach Gleichung (4) $C \geqq 10$ sein, soll der Meßfehler nicht größer als 1 Proz. werden. Dies bringt — die i_u-E_u-Darstellung ergibt dasselbe — schon eine beträchtliche Einschränkung des Bereichs, innerhalb dessen mit der Wulffschen Anordnung einwandfreie Spannungsmessungen auszuführen sind. Dabei ist hier noch der äußerst günstige Fall angenommen, daß $R_u \sim 0$ ist. Soll eine auf 1 Proz. genaue Messung noch für $R_u = 10000$ Ohm (die Erfassung dieses Wertes betrachtet Herr Dr. Wulff nach privater freundlicher Mitteilung als besonderen Vorzug seiner Schaltung gegenüber einem Millivoltmeter) möglich sein, so fordert Gleichung (4) einen Wert $C \geqq 1000$. Fig. 2 zeigt, daß dies zwar praktisch erreichbar ist, aber der Bereich, in dem eine solche Meßgenauigkeit erzielt wird, ist dann auf etwa 1 Proz. des Bereichs zusammengeschrumpft, innerhalb dessen sich der Gleichgewichtszustand der Schaltung selbsttätig einstellt. Damit verlöre die Anordnung ihren Sinn als Instrument zur Messung einer wenigstens in gewissen Grenzen beliebig vorgegebenen Spannung.

Bei mittleren Werten von R_u läßt Gleichung (4) eine verhältnismäßig geringe Empfindlichkeit der Wulffschen Schaltung gegen eine Änderung des inneren Widerstands der zu messenden Spannungsquelle erkennen. Dies könnte im ersten Augenblick als eine Überlegenheit der angegebenen Schaltung gegenüber einem Voltmeter als Spannungsanzeiger erscheinen. Denn offensichtlich sind dessen Angaben stark vom Eigenwiderstand der unbekannten Stromquelle abhängig.

Es läßt sich jedoch leicht einsehen, daß dieser Vorteil der lichtelektrischen Schaltung auf Messungen mit unbelasteter Spannungsquelle beschränkt ist. Mit dieser Einschränkung fällt aber ihr Vorteil; denn an einer offenen Stromquelle ist ein Millivoltmeter, was Einfachheit und Genauigkeit betrifft, überlegen, wenn man nur entweder ein Meßinstrument mit entsprechend hohem Eigenwiderstand benutzt, oder wenn, falls keines vorhanden, das Produkt aus $i_u \cdot R_u$ als Rechenkorrektur zu der abgelesenen Spannung $i_m R_m$ hinzugezählt wird. Es ist ein weiterer Nachteil der Wulffschen Schaltung, daß für sie eine ähnlich einfache Rechengröße, zur Beurteilung und gegebenenfalls Erhöhung der Ablesegenauigkeit, nicht angebbar ist.

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Der Abfall der Stromverhältniszahl C von $+\infty$ auf Null ist innerhalb des Arbeitsbereichs der Wulffschen Kompensationsschaltung immer vorhanden, wie auch im einzelnen die Apparaturkonstanten der Schaltung gewählt werden; denn die Grenzen der „Kompensation" sind stets an die Werte $i_u = 0$ bzw. $i_p = 0$ geknüpft.

2. Der Strombedarf der Wulffschen Kompensationsschaltung

Es ist hier zu untersuchen, wie sich eine Änderung von E_u auf i_u auswirkt. Damit gewinnen wir gemäß Gleichung (IV) ein exaktes Maß für die Genauigkeit der Schaltung; gleichzeitig wird damit geklärt, ob die unter der Bezeichnung einer lichtelektrischen Kompensationsschaltung veröffentlichte Anordnung tatsächlich dem Typus einer Kompensationsschaltung entspricht.

Eine Spannungsmessung, bei der praktisch der Potentialquelle kein Strom entzogen wird, hätte für verschiedene Zwecke der Meßtechnik erhebliche Bedeutung und wäre, selbst wenn sie eine Reihe anderer Nachteile hätte, gerechtfertigt. Leider trifft auch dies bei der Wulffschen Schaltung nicht zu; denn es liegt hier keine eigentliche Kompensation, d. h. Abgleichung auf Null, sondern nur ein Gegeneinanderschalten zweier Stromquellen vor.

Der Strom i_u, der von der zu messenden Stromquelle nach der selbsttätigen Abgleichung der Schaltung entnommen wird, läßt sich durch Elimination von i_p und i_m aus den Gleichungen (I), (II) und (III) errechnen. Wir erhalten

$$i_u = \frac{E_u(R_m + R_p) - E_p R_m}{R_p(R_d + R_m + R_u) + R_m(R_d + R_u)} . \quad (V)$$

Da die EMK der Photozelle, ebenso wie ihr Widerstand, eine Funktion der Beleuchtungsstärke L ist, so können wir für:

$$R_p = f_1(L) \qquad \text{und für} \qquad E_p = f_2(L)$$

in Gleichung (V) einführen und bekommen:

$$i_u = \frac{E_u\{R_m + f_1(L)\} - R_m f_2(L)}{(R_d + R_m + R_u)\cdot f_1(L) + R_m(R_d + R_u)} . \quad (VI)$$

In dieser Gleichung ist noch keinerlei Voraussetzung darüber enthalten, auf welche Weise die Beleuchtungsstärke L auf der Oberfläche der Photozelle erzielt wird. In der vorliegenden Schaltung übernimmt der Strom i_u durch sein auf den Galvanometerspiegel ausgeübtes Drehmoment die Beleuchtungssteuerung der Photozelle. Diese optische Verknüpfung von L mit i_u haben wir in unsere Gleichungen noch einzufügen.

Wir erinnern uns hierzu, daß der Ablenkungswinkel α eines Galvanometersystems, solange die Ablenkung nur einige Grade beträgt, der Stromstärke i proportional ist, wobei der reziproke Wert der Proportionalitätskonstante C_g als der „Reduktionsfaktor des Galvanometers" bezeichnet wird. Also:

$$\alpha = C_g \cdot i . \quad (VII)$$

Andererseits ist die Beleuchtungsstärke L eines Flächenstückes im Abstand r von einer Lichtquelle mit der Leuchtintensität J, wenn der Winkel zwischen der Strahlungsrichtung und der Normalen zur bestrahlten Oberfläche mit φ bezeichnet wird, gegeben durch:

$$L = \frac{J \cdot \cos\varphi}{r^2} . \quad (VIII)$$

Für eine vorgegebene Versuchsanordnung, in der J und r konstant bleiben, gilt somit:

$$L_0 = k_0 \cdot \cos\varphi . \quad (IX)$$

Treffen wir die Anordnung so, daß der Drehwinkel des vom Galvanometerspiegel reflektierten Lichtstrahls dem Winkel φ zwischen der Strahlungsrichtung und der Normalen zur Photozellenoberfläche gleich ist, so folgt aus Gleichung (VII) und (IX):

$$L_0 = k_0 \cdot \cos 2 C_g i_u . \quad (X)$$

Man erkennt, daß bei dieser Anordnung die Beleuchtung der Photozelle mit zunehmendem Galvanometerstrom abnimmt. Soll die unbekannte EMK jedoch der Photospannung entgegenarbeiten, so muß L_0 symbath mit i_u gehen. Wir wählen deshalb die Aufstellung so, daß bei ruhendem Galvanometer die Normale zur Photozellenoberfläche nicht parallel zur einfallenden Strahlung steht, sondern mit dieser den Winkel β einschließt. Dann gilt:

$$L_0 = k_0 \cdot \cos(\beta - 2 C_g i_u) . \quad (XI)$$

Vereinigen wir diesen Ausdruck mit der Gleichung (VI), so finden wir die Beziehung zwischen i_u und E_u dargestellt durch die Formel:

$$i_u = \frac{E_u\{R_m + f_1(k_0\cos[\beta - 2 C_g i_u])\} - R_m f_2(k_0\cos[\beta - 2 C_g i_u])}{(R_d + R_m + R_u)\cdot f_1(k_0\cos[\beta - 2 C_g i_u]) + R_m(R_d + R_u)} . \quad (XII)$$

Bei der numerischen Auswertung dieser Beziehung müssen wir uns (P. Wulff hat quantitative Daten von seiner Schaltung nicht mitgeteilt) damit begnügen, den wahrscheinlichsten Wert der Apparaturkonstanten abzuschätzen.

Zunächst gilt es

$$R_p = f_1(L_0) = f_1(k_0\cos[\beta - 2 C_g i_u])$$

zu ermitteln. Nehmen wir an, daß eine allgemein gebräuchliche Selenphotozelle, etwa der von B. Lange[1]) ausführlich beschriebene Typ: S 50 Nr. 400, in der Schaltung zur Anwendung

1) B. Lange, Die Photoelemente und ihre Anwendung. Verlag J. A. Barth, Leipzig 1936.

kommt, dann können wir, wie hier nicht weiter abgeleitet werden soll[1]), schreiben:

$$R_p = f_1(L_0) = 600 + 2 \cdot 10\, L_0^{-0{,}77},$$

wobei R_p in Ohm, L_0 in Lux gemessen ist. Ganz analog gilt für E_p:

$$E_p = f_2(L_0) = 0{,}113 \log L_0 + 0{,}025,$$

E_p in Volt, L_0 wieder in Lux gemessen.

Weiterhin benötigen wir zur numerischen Auswertung von Gleichung (XII) den Wert von C_g. — Wir überlegen uns: Ein gutes Spiegelgalvanometer hat eine Stromkonstante von etwa 10^{-9} Amp., bezogen auf 1 mm Ausschlag bei 1 m Skalenabstand. Da der Ausschlagswinkel gleich dem doppelten Ablenkungswinkel des galvanometrischen Systems ist, entspricht dieser Ausschlag einer Systemablenkung von 1/2000 Radian, und wir erhalten für den im natürlichen Winkelmaß gemessenen „Reduktionsfaktor des Galvanometers" $1/C_g = 2 \cdot 10^{-6}$. Die Bemerkung Wulffs, seine Anordnung unterscheide sich von der in Fig. 1 gebrachten nur dadurch, daß die Regelung der Beleuchtung des Photoelements durch eine Gitterblende erfolgt, läßt jedoch schließen, daß wegen des beträchtlichen Trägheitsmomentes, das einer solchen stromgesteuerten Blende zukommt, der Reduktionsfaktor der Wulffschen Anordnung kaum kleiner als 10^{-4} sein kann.

Ferner ist die Konstante k_0 in Gleichung (XII) abzuschätzen, die die Beleuchtungsstärke der Photozelle bei ruhendem Galvanometer beschreibt und zur Abkürzung für die Quotienten J/r^2 eingeführt wurde. Nehmen wir eine mittlere Beleuchtungsstärke von 1000 Lux an, so erhält auch k_0 den plausiblen Wert 1000.

Setzen wir weiterhin die naheliegenden Werte $R_m = 1000$, $R_d = 100$, $R_u = 100$ Ohm und $\beta = 57.^\circ = 1$ Radian ein, dann sind alle Konstanten in Gleichung (XII) festgelegt und wir erhalten für die Beziehung zwischen i_u und E_u die in Fig. 2 (S. 299) stark ausgezogene Kurve.

[1]) Die Abhängigkeit der Photo-EMK von der Beleuchtung wird, wie Theorie und Experiment übereinstimmend lehren, mit guter Annäherung durch eine logarithmische Kurve wiedergegeben. Vgl. B. Lange, l. c.

Die Abhängigkeit des inneren Widerstands einer Photozelle von der Beleuchtung weist für verschiedene Zellentypen große Unterschiede auf. Ich stimme jedoch nicht mit B. Lange (l. c.) überein, daß auch zur Beschreibung der Widerstandscharakteristik einer Photozelle eine logarithmische Darstellung angebracht ist. Die logarithmische Abhängigkeit gilt vielmehr, soweit dies die von Lange veröffentlichten Kurven ersehen lassen, nur in dem Bereich $0 < L < 10$ Lux. Für den gesamten praktisch in Frage kommenden Bereich $1 < L < 10000$ Lux bringt die oben angegebene Beziehung, die rein empirisch abgeleitet wurde, eine gute Wiedergabe der gemessenen Werte.

Die gewonnenen Daten ergeben uns in Gleichung (IV) eingesetzt ein Maß für die Genauigkeit der Spannungsmessung. Das Produkt aus $i_u(R_d + R_u)$ stellt den Anzeigefehler der Schaltung dar; dieser von E_u subtrahiert ergibt die vom Millivoltmeter angezeigte Spannung $i_m R_m$ (gestrichelte Kurve in Fig. 2). Hieraus errechnet sich mittels der Beziehungen $i_p = i_m - i_u$ und $i_p = C \cdot i_u$ der von P. Wulff eingeführte Proportionalitätsfaktor C in Abhängigkeit von der zu messenden Spannung E_u (in Fig. 2 punktiert eingetragene Kurve).

Man ersieht aus den Kurven, daß die der Potentialquelle entnommenen Ströme hier von derselben Größenordnung sind[1]) wie die Ströme bei einer direkten Spannungsmessung mit einem Millivoltmeter von etwa 2000 Ohm Eigenwiderstand. Die Wulffsche Schaltung läßt sich demnach auch nicht als Kompensationsschaltung rechtfertigen.

Großer apparativer Aufwand, schwierige Justierung, beschränkter Meßbereich, Abhängigkeit von Ermüdungserscheinungen der Photozelle und ähnliches, sind weitere Nachteile der angezogenen Schaltung, die ein Millivoltmeter nicht besitzt.

Die Tatsache, daß die vorliegende Schaltung als verfehlt erkannt wurde, bedeutet nun keineswegs, daß nicht brauchbare Schaltungen mit selbständiger Spannungskompensation auf lichtelektrischer Grundlage möglich wären. So ist im ATM[2]) eine Anordnung beschrieben, bei der das Photoelement auf einen Verstärker wirkt, der den Strom zum Antrieb eines Umkehrmotors liefert. Der Motor betätigt den Abgriff eines in Poggendorffscher Schaltung liegenden Potentiometerwiderstands immer dann, wenn der Galvanometerspiegel durch eine elektrische Unabgeglichenheit aus seiner Ruhelage herausgedreht würde. Der grundsätzliche Unterschied dieser Anordnung gegenüber der Wulffschen Schaltung ist der, daß hier ein Extremwert der Beleuchtung mit dem Minimalwert des Galvanometerstroms verbunden ist. Eine solche Verknüpfung ist eine glückliche Umgehung der oben aufgezeigten Schwierigkeiten, die immer dann auftreten, wenn die zur Steuerung dienende Photospannung gleichzeitig als gesteuerte Größe, wie in der Wulffschen Schaltung, in den zu kompensierenden Stromkreis einbezogen wird.

[1]) Die Werte ändern sich, wie man an Hand von Gleichung (XII) leicht feststellen kann, nur unwesentlich, wenn etwas andere naheliegende Apparaturkonstanten eingeführt werden.

[2]) ATM — J 034 — 4 (Juni 1937).

Berlin-Charlottenburg.

(Eingegangen 15. Dezember 1937, endgültige Fassung 28. Februar 1939)

Entgegnung auf vorstehende Ausführung von F. Ender

Von P. Wulff

Eine völlige Kompensation liegt bei der von mir angegebenen Schaltung nicht vor, wurde auch nicht behauptet, im Gegenteil, es wurde auf die Abweichungen hingewiesen und durch Formel (4) klar erläutert. Daß der Betrachtung über den Zusammenhang von Photostrom und Stromentnahme aus der Spannungsquelle nur eine überschlagsmäßige Bedeutung zukommt, soll gern eingeräumt werden. Von einer Funktion für C, wie sie Fig. 2 bringt, kann jedoch gar keine Rede sein, da F. Ender in seiner Ableitung Voraussetzungen über die Galvanometeranordnung und Beleuchtung macht, die in keiner Weise zutreffen. Jedenfalls kann man es experimentell so einrichten, daß C einen nur wenig veränderlichen (keineswegs um eine Größenordnung schwankenden) Proportionalitätsfaktor darstellt.

Frankfurt a. M., 5. Februar 1940.

(Eingegangen 7. Februar 1940)

BESPRECHUNGEN

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten

Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie. Hrsgg. von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Redaktion E. Pietsch. Gr.-8°. Berlin. Verlag Chemie GmbH.

1. A. Grützner, G. Apel, Aluminium-Legierungen, Patentsammlung. Erster Ergänzungsband von G. Apel, 3. Teil. Zugleich Anhang zu Band Aluminium, Teil A. 387 S. 1939. Preis brosch. RM 42.—.

Der stattliche Tabellenband ist die unmittelbare Fortsetzung des hier schon angezeigten Ergänzungsbandes und gibt mit seinen rund 4000 bis elfkomponentigen Legierungen ein Bild von der vorhandenen Überfülle der Patentangaben.

2. Systemnummer 68: Platin. Teil A (Platinmetalle), Lieferung 2: Vorkommen (Schluß). V und 165 S. Mit 1 Figur. 1939. Preis brosch. RM 26.—.

Diese Lieferung behandelt die natürlichen Vorkommen sämtlicher Platinmetalle außer den europäischen und sibirischen Lagerstätten (die schon in der ersten Lieferung behandelt wurden); besonders eingehend die südafrikanischen Vorkommen. Anschließend werden die betreffenden Mineralien systematisch besprochen und eine interessante Wirtschaftsstatistik gebracht, in der besonders die starke Zunahme der kanadischen Produktion bemerkenswert ist, die seit 1934 die russische weit übertrifft.

3. Systemnummer 68: Platin. Teil A (Platinmetalle), Lieferung 3: Darstellung der Platinmetalle. VIII und 119 S. 1939. Preis brosch. RM 19.—.

Mit dieser Lieferung erscheint wieder einmal ein den ausübenden Chemiker direkt interessierender Teil des Handbuchs, zugleich eine bisher schmerzlich entbehrte Monographie der Darstellungs- und Trennungsmethoden. Die Gewinnung der Platinmetalle aus Mineralien, aus Rückständen, ihre Reinigung und Verwendung werden, teilweise unter Beigabe übersichtlicher Gangtabellen, geschildert, endlich auch die wichtige Herstellung besonderer Verteilungsformen wie Moor und Schwamm sowie kolloider Lösungen behandelt.

4. Systemnummer 68: Platin. Teil B (Das Element), Lieferung 2: Physikalische Eigenschaften des Metalls. IV und 107 S. Mit 4 Fig. 1939. Preis brosch. RM 17.—.

Mit dieser Lieferung wird die Behandlung des Platins selbst als chemisches Element fortgesetzt; es werden die optischen, magnetischen und vor allem die elektrischen Eigenschaften behandelt, unter denen die thermoelektrischen Daten zahlreicher Metallpaare und die Temperaturwiderstandsfunktion den praktischen Physiker besonders interessieren dürften.

5. Systemnummer 68: Platin. Teil B (Das Element), Lieferung 3: Elektrochemisches Verhalten des Metalls (Überspannungserscheinungen). VIII und 81 S. Mit 47 Fig. 1939. Preis brosch. RM 14.—.

Dieser Band ist eine vollständige physikalisch-chemische Monographie der bei der elektrochemischen Betätigung des Platins als unangreifbare Anode und Kathode auftretenden reversiblen und irreversiblen Potentiale, also hauptsächlich der Überspannungen (Hemmungen) bei der Abscheidung von H_2, O_2 und Halogenen an Platin. — Als kuriose Gesetzmäßigkeit (?) sei erwähnt, daß bei beiden Heften des Teils B nur weibliche Bearbeiter mitwirkten.

6. Systemnummer 68: Platin. Teil C (Verbindungen), Lieferung 1: Verbindungen der Nichtmetalle bis Wismut. V und 140 S. Mit 13 Fig. 1939. Preis brosch. RM 22.—.

Es werden plangemäß zuerst die einfachen Verbindungen des Platins bzw. die freien Platinkomplexsäuren, dann die Doppelverbindungen bzw. Salze dieser Säuren behandelt (Amine und

andere Hydridkomplexe werden abgesondert). Von den einfachen Verbindungen liegen hier vor: die der Edelgase (Existenz fragwürdig), des Wasserstoffs (nichtstöchiometrische Sorptionsverbindungen), des Sauerstoffs (Hydrate sicher nachgewiesen, freie Oxyde umstrittene Sorptionsverbindungen), des Stickstoffs (Sorption), Halogene (echte Salze bzw. komplexe Säuren) von *S, Se, Te, B, C* (Verbindungen der Elemente und ihrer Säuren) und von *Si, P, As, Sb, Bi* (legierungsartig). G.-M. Schwab

Nachtrag zum Vorlesungsverzeichnis für das 2. Trimester 1940

Technische Hochschule Berlin. **Geiger:** Experimentalphysik I, 4; Physikalische Übungen für Fortgeschrittene (mit Haxel), 8; Anleitung zu Forschungsarbeiten, tägl.; Atomtheorie, 3; Übungen in theoretischer Physik, 2; Physikalisches Kolloquium (mit Haxel), 2. — **Westphal:** Physikalische Übungen III für Physiker, 4, Ergänzungen, 2, für Bergbauer, Hütteningenieure und Markscheider, 4. — **Haxel:** Mechanik für Physiker I, 2, Übungen, 2; Spektroskopie, 2. — **Oberdorfer:** Elektrotechnisches Laboratorium, nach Vereinbarung. — **Kömmnick:** Ausgewählte Kapitel der technischen Physik, nach Vereinbarung; Physikalisch-technisches Praktikum, nach Vereinbarung; Seminar für Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der technischen Physik und Ballistik, nach Vereinbarung; Ballistik I: Experimentelle Methoden, nach Vereinbarung; Physikalisch-technische Forschungsarbeiten: Diplom- und Doktorarbeiten, tägl. — **Picht:** Atomphysik I: Theorien der Statistik, klassische Atomphysik, 2, Übungen, nach Vereinbarung. — **Mönch:** Physikalische Grundlagen der vollelektrischen Musikinstrumente, 1; Anleitung zu Forschungsarbeiten, tägl. — **Schmidt:** Die Messung hoher Temperaturen, 1 g. — **Hertz:** Anleitung zu selbständigen physikalischen Arbeiten, tägl. — **Ramsauer:** Physikalisch-technische Arbeiten, nach Vereinbarung. — **Schachenmeier:** Ausgewählte Probleme der theoretischen Physik, 1; Allgemeine Meßtechnik, 2. — **Nikuradse:** Elektronen- und Ionenlehre, 3. — **Knoll:** Röhrentechnik III, $1^1/_2$; Laboratorium für Röhrentechnik (mit Mierdel), nach Vereinbarung; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten aus dem Gebiet der Röhrentechnik, nach Vereinbarung. — **Mierdel:** Elektrische Gasentladungen I (Theorie), nach Vereinbarung; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiete der Gasentladungen, nach Vereinbarung. — **Cauer:** Theorie der linearen Wechselstromschaltungen I: Netzwerke, 2, Übungen, nach Vereinbarung. — **Frerichs:** Besprechung neuerer physikalischer Experimente, 1. — **Hofmann:** Röntgen-Strukturuntersuchungen I, 2, II, 2. — **Weidert:** Geometrische Optik I, 2, Übungen, 2 g; Seminar für optisches Rechnen I, 2; Theorie und Wirkungsweise der optischen Instrumente I, 2; Übungen im Gebrauch optischer Instrumente I, 4; Optische Laboratoriumsarbeiten für Fortgeschrittene, tägl.; Lichtkundliche Übungen: Lichttechnik, optische Instrumente, Photographie (mit Arndt und Stenger), 2; Optisches Kolloquium (mit Picht), $1^1/_2$. — **Schmehl:** Wahrscheinlichkeitsrechnung und Theorie der Beobachtungsfehler, 1. —

Technische Hochschule Darmstadt. **Rau:** Experimentalphysik unter besonderer Berücksichtigung der technischen Anwendungen: Elektromagnetismus, Strahlungserscheinungen, Atomphysik, 5; Physikalisches Praktikum, 9, für Fortgeschrittene, 12; Physikalisches Seminar, 1 g; Selbständige Arbeiten aus dem Gebiete der Physik (mit Finkelnburg), nach Vereinbarung; Werkstattkurs, 3; Physikalisches Kolloquium (mit Scherzer und Vieweg), 1 g. — **Vieweg:** Technische Physik mit physikalischer Meßkunde, Ausgewählte Abschnitte aus Mechanik: Messung von Zeit, Geschwindigkeit, Beschleunigung, Druck, Menge usw. und Elektrizitätslehre (Normalien), 3; Dielektrika, unter besonderer Berücksichtigung der keramischen Isolierstoffe, 1; Übungen in technischer Physik, 6; Arbeiten in technischer Physik für Fortgeschrittene, 12; Selbständige Arbeiten in technischer Physik, nach Vereinbarung; Seminar über Fragen der technischen Physik, 1 g. — **Scherzer:** Wellenoptik, 3, Übungen, 2; Ausgewählte Fragen der Quantentheorie, 1; Anleitung zu selbständigen theoretisch-physikalischen Arbeiten, nach Vereinbarung; Theoretisch-physikalisches Kolloquium (mit Finkelnburg und H. Fischer), 1 g. — **Stintzing:** Röntgentechnik: Grundlagen, Apparate, Röhren, Durchstrahlungs-Verfahren, 2, Übungen, 1; Röntgenpraktikum 1, 3, II, 6; Selbständige Arbeiten auf dem Röntgengebiet, tägl.; Seminar für Struktur und Röntgenfragen (mit Neuhaus), 1 g; Röntgen-Photographisches Praktikum, 3. — **Finkelnburg:** Physik für Bauingenieure: Elektrizität und Magnetismus, 2; Atomphysik II: Physik der Atomkerne, 2. — **H. Fischer:** Einführung in die theoretische Physik, 2, Übungen, 2. — **N. N.:** Physikalischer Apparatebau, 1, Übungen, 1. — **Mügge:** Allgemeine Flugmeteorologie II, 2, Übungen, 2; Einführung in die Geophysik, 1. —

Technische Hochschule Hannover. **Hase:** Experimentalphysik, 3. — **v. Meyeren:** Physikalisches Praktikum I, II, III (mit Hinzpeter), 4; Arbeiten im Laboratorium für Fortgeschrittene (mit Hinzpeter), halb- und ganztägig; Aufbau der Materie II, 2; Theoretische Mechanik, 4, Übungen, 1. — **Hinzpeter:** Physik für Tierärzte: Mechanik, Akustik, Wärme, mit Experimenten, 2; Die elektrische Gasentladung und ihre technische Anwendung, 1. —

Universität Heidelberg. **Becker:** Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 3, II: Optik, Elektrizität, 3; Physikalisches Praktikum für Naturwissenschaftler, 6, für Mediziner und Zahnmediziner, 3; Selbständige physikalische und physikalisch-technische Arbeiten, tägl. außer Sonnabend; Physikalisches Seminar (mit Wesch), 14tägig, nach Vereinbarung; Physikalisches, physikalisch-chemisches, mathematisches Kolloquium (mit Wesch, Fischbeck, Wegner und Fleischmann), 14tägig, 2 g. — **Wesch:** Theoretische Physik I: Mechanik, 3; Radiologie I, Elektromagnetische Schwingungen, Eigenschaften und Anwendungen, 2; Selbständige physikalische Arbeiten, tägl. außer Sonnabend; Funktechnik I: Röhren, Eigenschaften und Anwendungen, 1. — **Stehberger:** Geophysik, 1. — **Bothe:** Kolloquium über naturwissenschaftlich-medizinische Arbeiten (mit Kuhn), 14tägig, 1. —

Universität Prag. **Gudden**: Experimentalphysik I: Mechanik, Schwingungslehre, Wärme, 3, III, 2; Physikalische Übungen für Anfänger, 6, für Fortgeschrittene, 15; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, 15 g; Technische Physik I, 2; Physikalische Übungen für Ingenieure, 2. — **Glaser**: Theoretische Physik I: Elektrizität und Magnetismus, 4; Diracsche Theorie des Elektrons, 2; Die physikalischen Grundlagen der Rundfunk- und Fernsehtechnik, 3; Seminar aus theoretischer Physik, Originallektüre physikalischer Klassiker, 2 g; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, 15 g. — **Schlomka**: Mechanik der deformierbaren Erde, 4; Meteorologisches Praktikum für Anfänger, 3; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. g. —

Technische Hochschule Prag. **Gudden**: Physik I und II, 3, III und IV, 2; Technische Physik I und II, 2; Physikalische Übungen für Anfänger, 6, für Fortgeschrittene, 15. — **Glaser**: Theoretische Physik II: Wärmelehre und Atomphysik, 2; Quantentheorie: Grundlagen, Theorie der homöopolaren Bindung, Van der Waals'sche Kräfte, 2; Höhere Mechanik und Optik, insbesondere Elektronenoptik (Fortsetzung), 2; Seminar aus Theoretischer Physik über Ballistik (Fortsetzung), 3. — **Flegler**: Grundzüge der Elektrotechnik, 4. Übungen, 2. —

NACHRICHTEN

Zeitsignale. Das Oberkommando der Kriegsmarine gibt wie in den vergangenen Jahren den Teil „Zeitsignale" des soeben erschienenen „Nautischen Funkdienstes 1940" (im Vertrieb bei E. S. Mittler und Sohn, Berlin SW 68, Kochstraße 68–71) als Sonderdruck zum Preise von RM 1.– heraus.

Das 45 Seiten umfassende Heft bringt in seinem ersten Teil:

1. Einheitszeit auf See durch Anwendung von Zeitzonen.
2. Liste der Länder, die eine Einheitszeit eingeführt haben.
3. Die gebräuchlichsten Arten der Zeitsignale und zwei Tafeln zur Reduktion der Koinzidenzsignale auf mittlere Zeit und auf Sternzeit.

Hierauf folgt unter Berücksichtigung sämtlicher bis zum 31. August 1939 — bei den neutralen Ländern bis zum 31. März 1940 — eingetretenen Änderungen die Beschreibung von 68 verschiedenen Zeitsignalen der ganzen Welt mit genauen Angaben über die geographische Lage der Sender, der Sendezeiten, der Wellenlängen, der Sendestärken und der Genauigkeit.

Die am Schluß des Heftes gegebene Zusammenstellung aller Funkzeitzeichen nach MGZ. (Weltzeit), die bei dem Aufsuchen von Zeitsignalen von besonderem Nutzen sein kann, ist beibehalten worden. Das Heft ist ferner mit einem Verzeichnis sämtlicher darin aufgeführten Sendestationen versehen.

Mit dieser jährlich neu erscheinenden amtlichen Zusammenstellung aller Funkzeitsignale der Welt wird dem Bedürfnis der an Zeitzeichen besonders interessierten Kreise Rechnung getragen.

Dozenturen: Der Observator Dr. Hans Ertel an der Universität Berlin für theoretische Meteorologie, an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dipl.-Ing. Gustav Weymann für Elektronenröhren, an der Technischen Hochschule München Dr. Friedrich Kneule für Chemischen Apparatebau, Wärmetechnik und Technik der Kraftstoffe, an der Universität Berlin Dr. Horst Böhme für Chemie, an der Universität Leipzig Dr. Theodor Förster für Physikalische Chemie, an der Universität Köln Dr. Hugo Neuert für Physik, an der Deutschen Technischen Hochschule Brünn Dr. Friedrich Schoblik für Höhere Mathematik und Differentialgeometrie, an der Universität Wien Dr. Richard Herzog für Physik, an der Universität Göttingen Dr. Rolf Bungers für Geophysik und Dr. Uwo Tim Bödewadt für angewandte Mathematik.

Ernannt: Der Dozent an der Universität Erlangen Dr. Georg Nöbeling zum a. o. Prof. der Mathematik daselbst, der Dozent für Mathematik an der Universität Graz Dr. Hermann Wendelin zum a. o. Prof. daselbst, der Dozent für Logik und Erkenntnistheorie mit besonderer Berücksichtigung der Mathematik an der Universität Innsbruck Dr. Ernst Foradori zum a. o. Professor daselbst, der außerplanmäßige Professor an der Universität Berlin Dr. Wilhelm Orthmann zum a. o. Professor für Physik an der Wirtschaftshochschule daselbst, der a. o. Professor an der Universität Gießen Dr. Egon Ullrich zum ord. Professor der Mathematik an derselben Hochschule.

Ehrung: Der Laura R. Leonard-Preis der Kolloid-Gesellschaft wurde dem Verlagsbuchhändler Dr.-Ing. e. h. Theodor Steinkopff in Dresden für seine Verdienste um die Entwicklung des Kolloidchemischen Schrifttums verliehen.

Gestorben: Das frühere Vorstandsmitglied der Telefunken-Gesellschaft für drahtlose Telegraphie in Berlin Dr. Georg Graf von Arco, der frühere ord. Professor der Pharmazeutischen Chemie an der Universität Bonn Dr. Georg Frerichs, der frühere ord. Professor der Chemie an der Universität Würzburg Dr. Otto Dimroth, der emer. a. o. Professor für Mikroskopie an der Universität Jena Dr. Henry Siedentopf, der frühere Rektor der Technischen Hochschule Berlin und ord. Professor für Allgemeine Wehrwissenschaften daselbst, Oberstleutnant Dr. Achim v. Arnim.

Gesuche

Physikerin

mit in Göttingen abgeschlossenem Staatsexamen (in Physik und Geographie mit sehr gut, in Mathematik mit gut)

sucht Assistententätigkeit

an einem Institut, wo ihr Gelegenheit zur Anfertigung einer Doktorarbeit gegeben wird. Angebote unter S. H. 71 an den Verlag.

Verantwortlicher Schriftleiter: Professor Dr. Dr. h. c. P. Debye, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany.